# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 27 MAI 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Gaston Julia** signale à l'Académie la présence de MM. **Georges Alexits**, Membre de l'Académie des sciences de Budapest, Professeur à l'Université de cette ville, et **Bela de Sz. Nagy**, Membre de l'Académie des sciences de Budapest, Professeur à l'Université de Szeged; M. **Joseph Pérès** celle de M. **George Rabotnov**, Membre Correspondant de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S.; M. **André Danjon** celle de M. **William Markowitz**, de l'Observatoire naval de Washington; M. **Pierre-P. Grassé** celle de M. **Georges Dementieff**, Professeur de zoologie à l'Université de Moscou; M. **Léon Binet** celle de M. **Nelson Chavès**, Professeur de physiologie à l'Université de Recife (Brésil). M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

HYDRAULIQUE. — *Fermeture instantanée à l'aval d'une conduite à caractéristiques multiples.* Note de M. **Léopold Escande**.

Le maximum d'amplitude des surpressions et dépressions engendrées peut dépasser notablement les valeurs généralement admises.

Dans cette Note nous exposons les résultats que nous avons obtenus en étudiant le maximum d'amplitude des surpressions et dépressions consécutives à une fermeture complète instantanée de l'extrémité aval d'une conduite à caractéristiques multiples.

Cette étude met en évidence des valeurs supérieures à celles que conduirait à envisager, suivant un raisonnement pourtant séduisant *a priori*, la considération du seul tronçon aval, mettant en jeu la vitesse et la célérité les plus élevées.

Considérons, en effet, une conduite télescopique dans laquelle le tronçon aval de longueur $L_1$ correspond à la plus petite section $S_1$ et à la plus forte vitesse de propagation des ondes $a_1$, la vitesse de régime permanent $V_{01}$ étant

donc supérieure à la valeur qu'elle possède dans les tronçons placés plus en amont.

Une fermeture instantanée de l'extrémité aval A engendre immédiatement en ce point une surpression :

$$\xi'_1 = \frac{a_1 V_{01}}{g} = \frac{a_1 q_0}{g S_1} \tag{1}$$

qui subsiste intégralement jusqu'à l'instant

$$\theta_1 = \frac{2 L_1}{a_1}.$$

où le retour en A de l'onde réfléchie au changement de caractéristique réduit quelque peu la surpression initiale. On a évidemment

$$\xi'_1 > \frac{a_m V_{0m}}{g}$$

du fait que, par hypothèse, on vérifie les inégalités

$$a_1 > a_m \qquad \text{et} \qquad V_{01} > V_{0m}$$

$a_m$ et $V_{0m}$ désignant les valeurs pondérées moyennes de la célérité et de la vitesse dans l'ensemble des divers tronçons de la conduite.

Le raisonnement auquel nous avons fait précédemment allusion serait alors le suivant.

Si la portion amont de longueur $(L - L_1)$ de la conduite avait les mêmes caractéristiques que le tronçon aval $L_1$, $\xi'_1$ donné par l'expression (1) représenterait l'amplitude maximum des surpressions et dépressions consécutives.

Le fait, qu'en réalité, dans cette portion amont de la conduite de longueur $(L - L_1)$ les vitesses $V_0$ et les célérités $a$ sont respectivement inférieures aux valeurs $V_{01}$ et $a_1$ semblerait devoir inciter à penser que les surpressions et dépressions engendrées dans la conduite considérée ne pourraient avoir que des amplitudes inférieures ou au plus égales à celle de $\xi'_1$.

Il n'en est rien et, par le jeu des réflexions successives, les amplitudes de la surpression et de la dépression maxima peuvent dépasser $\xi'_1$, comme nous allons le montrer.

Considérons le cas particulièrement simple d'une conduite à caractéristiques multiples constituée de deux tronçons correspondant à une égale durée de parcours des ondes

$$\frac{\theta_1}{2} = \frac{L_1}{a_1} = \frac{\theta_2}{2} = \frac{L_2}{a_2}$$

l'indice 1 concernant le tronçon aval $Aa$, l'indice 2 le tronçon amont $aB$.

Les données numériques sont les suivantes :

$$q_0 = 0,5 \text{ m}^3/\text{s},$$

$$\xi'_1 = \frac{a_1 V_{01}}{g} = 50 \text{ m} = 2 \frac{a_2 V_{02}}{g},$$

$$\theta_1 = \theta_2 = 1 \text{ s}.$$

Cette valeur commune de $\theta_1$ et $\theta_2$ est prise comme unité de temps pour la construction graphique. La pression statique $y_0$ est supposée assez grande pour qu'il n'y ait pas de cavitations.

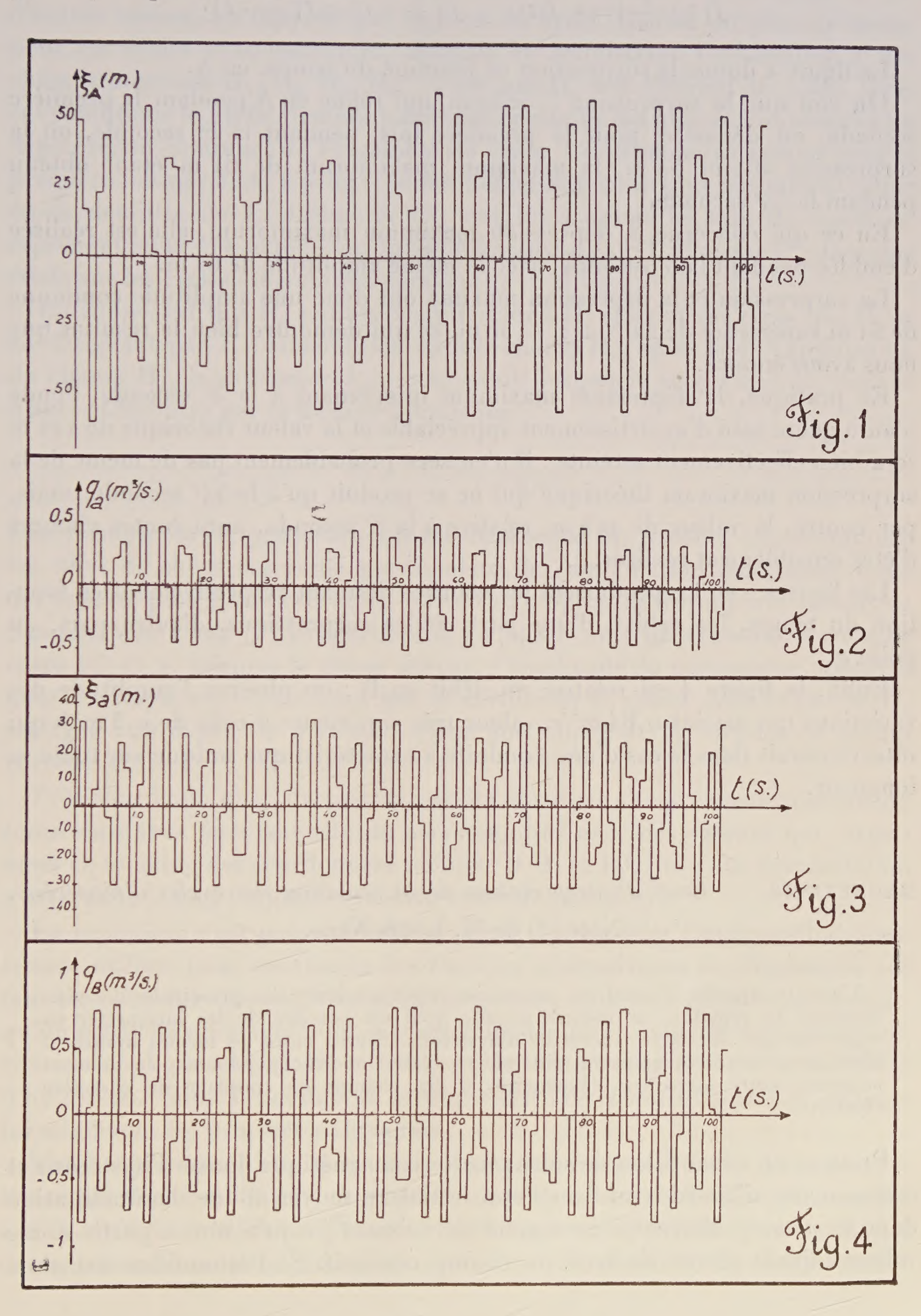



Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

La construction graphique montre que la surpression obtenue est périodique, de plus, les symétries suivantes apparaissent, en posant $T' = 102$ s :

$$f\left(t + \frac{T'}{2}\right) = -f(t), \qquad f\left(\frac{T'}{4} + t\right) = f\left(\frac{T}{4} - t\right).$$

La figure 1 donne la surpression en fonction du temps, en A.

On voit que la surpression $\xi'_1 = 50$ m, qui règne en A pendant la première seconde, est dépassée, pour la première fois, pendant la 8<sup>e</sup> seconde, où la surpression atteint 59 m, le maximum maximorum de 61 m étant obtenu pendant la 54<sup>e</sup> seconde.

En ce qui concerne la dépression maximum maximorum, elle est réalisée d'emblée pendant la 3<sup>e</sup> seconde, avec la même amplitude de 61 m.

La surpression et la dépression maxima ont donc une amplitude commune de 61 m supérieure de 22 % à $\xi'_1 = 50$ m, ce qui démontre bien le résultat que nous avons énoncé.

En pratique, la dépression maximum intervenant à la 3<sup>e</sup> seconde, l'onde n'aura guère subi d'amortissement appréciable et la valeur théorique de 122 m sera bien effectivement atteinte : il n'en sera probablement pas de même de la surpression maximum théorique qui ne se produit qu'à la 54<sup>e</sup> seconde, mais, par contre, la valeur de 118 m, relative à la 8<sup>e</sup> seconde, aura toutes chances d'être sensiblement réalisée.

Les figures 2 et 3 reproduisent les courbes donnant respectivement en fonction du temps, les débits, d'une part, et les surpressions, d'autre part, au point *a*.

Enfin, la figure 4 est relative au débit en B : on observe l'amplitude des variations qui atteint 0,84 $m^3/s$, valeur très supérieure à celle de 0,5 $m^3/s$ qui interviendrait dans le cas d'une conduite à caractéristique unique sur toute sa longueur.

## MAGNÉTISME. — *Essai d'interprétation de la reptation des cycles d'hystérésis.* Note (*) de M. Louis Néel.

L'auteur rappelle d'abord les caractéristiques expérimentales principales des phénomènes de reptation et montre ensuite qu'il est possible de les interpréter en supposant que des cycles successifs d'hystérésis, décrits entre les mêmes limites et identiques macroscopiquement, diffèrent en réalité microscopiquement, en donnant naissance entre domaines élémentaires à des champs de couplage de caractère aléatoire.

Prenons un échantillon de substance ferromagnétique douée d'hystérésis et commençons d'abord à en fixer l'état initial au moyen d'une désaimantation dans un champ alternatif, lentement décroissant jusqu'à zéro à partir d'une valeur initiale élevée vis-à-vis du champ coercitif. Si l'échantillon est alors

soumis à une succession de champs magnétiques alternés $+H_A$, $-H_A$, $+H_A$, ..., symétriques par rapport à l'origine, les cycles successifs obtenus sont pratiquement identiques entre eux à partir du deuxième ou du troisième : en d'autres termes, on observe une fixation du cycle. Il n'en est plus de même pour les cycles dyssymétriques, obtenus en soumettant l'échantillon à des champs successifs $H_A$, $H_B$, $H_A$, $H_B$, ... tels que $H_B$ soit différent de $-H_A$. Dans ces conditions le cycle aimantation-champ ne se ferme plus et l'on observe un déplacement continuel de l'ensemble du cycle. Ce phénomène aperçu pour la première fois par J. A. Ewing (1) a fait l'objet beaucoup plus récemment d'une étude détaillée de L. Lliboutry (2) qui lui a donné le nom de *reptation*, reprenant ainsi une expression imagée employée par H. Bouasse (3) dans une étude sur les cycles aimantation-torsion.

En supposant que $H_B$ soit un peu inférieur à $H_A$ et de même signe que $H_A$ et en désignant par $J_n$ l'aimantation dans le champ $H_B$, après la $n^{\text{ième}}$ application du champ $H_A$, la différence $J_{n+1}-J_n$ serait, jusqu'à la valeur $n=40$, donnée d'après Lliboutry par la formule empirique

$$J_{n+1}-J_n=\frac{B}{1+K n^{0,9}}.$$

Une formule de ce type avait déjà été utilisée par M. Ascoli (4) pour traduire les effets de chocs successifs sur la valeur de l'aimantation rémanente. Pour des valeurs plus élevées de $n$, $J_n-J_1$ serait d'après les travaux très récents de Nguyen Van Dang (5) proportionnel à $(\log n)^a$ avec un exposant $a$ compris entre 0,5 et 1. D'après le même auteur, l'amplitude du phénomène, mesurée dans l'exemple citée plus haut par le coefficient B, passe dans le cas où $H_B$ est égal à zéro par un maximum pour une valeur de $H_A$ voisine du champ coercitif $H_c$.

Précisons enfin que la reptation paraît constituer une propriété générale de toute substance ferromagnétique polycristalline avec des valeurs qui, exprimées en fonction des coordonnées réduites $H/H_c$ et $J/J_s$ (où $J_s$ est l'aimantation à saturation), sont toujours du même ordre de grandeur.

La reptation n'est pas explicable à partir des modèles classiques habituellement utilisés pour construire des théories schématiques de l'hystérésis : il faut trouver autre chose. A cet effet imaginons, à titre d'hypothèse de travail, qu'un petit champ magnétique de caractère aléatoire vienne se superposer aux champs appliqués $H_A$ et $H_B$ entre lesquels sont décrits les cycles successifs d'hystérésis. Nous donnons à ce champ le nom de *champ de reptation*, et nous lui attribuons les propriétés suivantes.

Nous supposons d'abord que ce champ de reptation varie d'un point à l'autre de l'échantillon et qu'il possède une valeur moyenne nulle par rapport à chacune des coordonnées d'espace. Nous supposons par contre que le champ de reptation en un point donné conserve une valeur constante, indépendante

du temps, aussi longtemps que le champ appliqué $H_A$ (ou $H_B$) conserve une valeur constante. Il n'existe donc aucune relation entre ce champ de reptation et le champ de fluctuations thermiques que nous avons introduit autrefois pour expliquer le traînage de fluctuations ([6]) et qui est une fonction aléatoire du temps. Représentons-nous seulement que le champ de reptation se superpose purement et simplement au champ de fluctuations thermiques. Désignons enfin par $h_r$ (champ quadratique moyen de reptation) la racine carrée du carré moyen du champ de reptation.

Après avoir appliqué une première fois le champ $H_A$ et obtenu ainsi une certaine distribution du champ de reptation en fonction des coordonnées d'espace, appliquons le champ $H_B$ puis appliquons une deuxième fois le champ $H_A$. Nous supposons que la nouvelle distribution du champ de reptation est entièrement indépendante de la distribution initiale. D'une manière générale, nous supposons que toute nouvelle application du champ $H_A$, après retour au champ $H_B$, donne une distribution du champ de reptation indépendante des précédentes, mais caractérisée par la même valeur $h_r$ du champ quadratique moyen de reptation.

Remarquons essentiellement ici que ce champ de reptation agissant en un point du cycle d'hystérésis de coordonnées ($H_A$, $J_A$) est en réalité associé au cycle d'aimantation tout entier décrit entre les points extrêmes ($H_A$, $J_A$) et ($H_B$, $J_B$). Si nous considérons une autre série de cycles décrits entre ($H_A$, $J_A$) et ($H_C$, $J_C$), le champ de reptation qui agit en un même point ($H_A$, $J_A$) du cycle est caractérisé par une valeur du champ quadratique moyen de reptation différente de la précédente.

Désignons par $p(x)\,dx$ la probabilité de trouver, en un point donné M de l'échantillon et à la $n^{\text{ième}}$ application du champ $H_A$, le champ de reptation compris entre $h_r x$ et $h_r(x+dx)$. Adoptons pour $p$ la loi de Gauss

$$p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

Nous admettons ainsi qu'en un point donné M quelconque de l'échantillon les valeurs moyennes du champ de reptation et de son carré, relatives à un très grand nombre de cycles, sont respectivement égales à o et à $h_r^2$.

Pour achever la description des propriétés du champ de reptation, il faut maintenant introduire une distance de corrélation $d_c$ telle que pour deux points M et M′ de l'échantillon séparés par une distance supérieure à $d_c$ les champs de reptation, à la même $n^{\text{ième}}$ application du champ $H_A$, soient entièrement indépendants l'un de l'autre et telle que pour deux points séparés par une distance inférieure à $d_c$ les champs de reptation possèdent la même valeur.

Pour déterminer les effets du champ de reptation sur l'aimantation, nous utiliserons les résultats d'une étude antérieure ([7]) relative aux effets de champs aléatoires successifs. Dans cette étude nous avons montré qu'en désignant

par $S_A$ la susceptibilité irréversible l'application de $n$ champs aléatoires successifs produisait un accroissement d'aimantation égal à $S_A h_m$ en désignant par $h_m$ celui de ces $n$ champs qui est algébriquement le plus grand. C'est précisément l'effet qui se produit dans le voisinage d'un point M quelconque, à l'intérieur d'un domaine centré sur M et de dimensions inférieures à la distance de corrélation $d_c$. L'effet moyen, correspondant à l'ensemble des domaines analogues au précédent constituant l'échantillon étudié, est le même que l'effet moyen que l'on obtiendrait en renouvelant un très grand nombre de fois à partir du même état initial et au voisinage du même point M l'application d'une série de $n$ champs aléatoires. Dans le travail déjà cité, nous avons montré que l'aimantation correspondante $J_{nm}$ était donnée par l'expression

$$J_{nm} = J_A + S_A x_n h_r$$

dans laquelle $x_n$ est une quantité numérique qui ne dépend que de $n$ et qui est donnée par

$$x_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{dP^n}{dx} dx,$$

où P désigne l'intégrale

$$P = \int_{-\infty}^{x} p \, dx;$$

nous avons également calculé les valeurs numériques de $x_n$ (7).

Il y a cependant une différence importante entre le problème qui nous occupe ici et celui que nous avions traité antérieurement. Dans ce dernier, la susceptibilité irréversible $S_A$ correspondait à la succession pure et simple des champs aléatoires mis en jeu. Ici au contraire, les applications de deux champs aléatoires consécutifs sont toujours séparées par un retour au champ $H_B$ : la susceptibilité irréversible correspondante doit donc être différente de la susceptibilité irréversible ordinaire $S_A$ et nous la désignerons par $S_{AB}$.

Afin d'abréger l'exposé des définitions qui va suivre, convenons de désigner par $j(H_1, H_2, \ldots, H_k)$ l'aimantation obtenue en soumettant successivement aux champs $H_1$, $H_2$, ... et finalement au champ $H_k$ l'échantillon de substance ferromagnétique possédant un état initial bien déterminé, symbolisé par la lettre $j$, obtenu par exemple au moyen d'une désaimantation dans un champ alternatif décroissant. Dans ces conditions, $H_A$ étant un champ positif et $\delta H$ un accroissement de champ petit vis-à-vis du champ coercitif, la susceptibilité irréversible classique est définie par la relation

$$S_A \, \delta H = j(H_A + \delta H, H_A) - j(H_A).$$

Par analogie, dans les problèmes de reptation qui nous intéressent ici, nous pourrions définir une susceptibilité irréversible $S'_{AB}$ par la relation

$$S'_{AB} \, \delta H = j(H_A + \delta H, H_B, H_A) - j(H_A).$$

Remarquons toutefois que dans cette manière de faire l'accroissement d'aimantation $S'_{AB}\,\delta H$ est défini par la différence entre les aimantations de deux états, correspondant le premier à deux applications successives du champ $H_A$ (pour appliquer le champ $H_A + \delta H$, il faut en effet passer au préalable par le champ $H_A$) et le second à une seule application du champ $H_A$. Or les effets des champs de reptation, dont par hypothèse nous supposons l'existence, sont différents dans les deux cas : ils équivalent dans le premier état à un champ additionnel $x_2 h_r$ [d'après le mémoire cité en ([7]), $x_2 = 0{,}5642$] et dans le deuxième état à un champ additionnel $x_1 h_r$ ($x_1 = 0{,}0000$) de sorte que les champs finaux dans ces deux états ne sont pas les mêmes. La définition correcte de la susceptibilité irréversible que nous cherchons est donc

$$(1)\qquad S_{AB}\,\delta H = j(H_A + \delta H,\ H_B,\ H_A) - j(H_A,\ H_B,\ H_A);$$

là les champs finaux $H_A$ compte tenu des champs de reptation sont réellement égaux dans les deux états.

La susceptibilité $S_{AB}$ sert à définir les effets de la reptation sur l'extrémité supérieure du cycle, de coordonnées $J_A$, $H_A$; pour obtenir les effets de la reptation sur l'extrémité inférieure du cycle, d'aimantation $J_B$ dans le champ $H_B$, on définit d'une manière analogue une deuxième susceptibilité irréversible

$$(2)\qquad S_{BA}\,\delta H = j(H_A + \delta H,\ H_B) - j(H_A,\ H_B),$$

où $H_A$ est toujours supposé positif et $H_B$ inférieur en module à $H_A$.

Dans ces conditions, les aimantations $J_{An}$ et $J_{Bn}$ obtenues à la $n^{\text{ième}}$ application des champs $H_A$ et $H_B$ s'écrivent respectivement

$$(3)\qquad J_{An} = J_A + S_{AB}\,x_n h_r,$$
$$(4)\qquad J_{Bn} = J_B + S_{BA}\,x_n h_r.$$

Nous donnons au terme en $h_r$ le nom de *terme de reptation*.

Les susceptibilités $S_{AB}$ et $S_{BA}$ sont en général bien différentes de $S_A$ : c'est ainsi que dans le domaine de Rayleigh (champs très faibles), avec une loi de première aimantation définie par

$$J = aH + bH^2,$$

on trouve aisément les valeurs suivantes :

$$S_A = 2bH_A;\qquad S_{AB} = S_{BA} = b(H_A + H_B).$$

Dans les cycles symétriques, $H_B = -H_A$; pour les faibles amplitudes, les susceptibilités $S_{AB}$ et $S_{BA}$ sont nulles, mais il semble que ce résultat reste valable quelle que soit l'amplitude, tout au moins avec les modèles schématiques habituellement utilisés pour rendre compte des phénomènes d'hystérésis. Il en résulte que dans les cycles symétriques, la reptation doit être nulle, en complet accord avec les résultats expérimentaux.

Les termes de reptation qui figurent dans les équations (3) et (4) résultent

de la superposition du champ aléatoire de reptation au champ $H_A$, c'est-à-dire à celui des deux champs $H_A$ et $H_B$ qui est le plus grand en valeur absolue. En principe, il devrait aussi exister des termes de reptation correspondant à la superposition du champ de reptation au champ $H_B$. Mais on s'aperçoit facilement que l'effet cumulatif des champs aléatoires de reptation qui permettait d'en saisir les effets lorsque ces champs venaient s'ajouter au champ $H_A$ ne se produit pas pour le champ $H_B$. L'expérience montre en effet que l'aimantation $j(H_A, H_B, H_A)$ est à peu près indépendante de $H_B$ et reste égale sensiblement à $j(H_A)$ aussi longtemps que $H_B$ reste compris entre $-H_A$ et $+H_A$. Les effets de petites variations de $H_B$ dues à la superposition d'un champ aléatoire de reptation petit vis-à-vis de $H_B$ sont ainsi complètement effacés par l'application subséquente du champ $H_A$.

Jusqu'ici, nous avons partout supposé que l'état initial était défini par l'application d'un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro. Mais les phénomènes se dérouleraient de manière tout à fait semblable si l'on partait d'un état initial autrement défini : par exemple en saturant l'échantillon au moyen d'un champ magnétique positif très élevé et en ramenant le champ à zéro ou encore en superposant un champ magnétique constant au champ alternatif de désaimantation. Les valeurs de $S_{AB}$ et de $S_{BA}$ resteraient toujours définies par les équations (1) et (2) mais prendraient des valeurs différentes et les équations (3) et (4) resteraient valables.

Il resterait maintenant à préciser la signification physique du caractère aléatoire du champ de reptation. Nous pensons qu'après deux descriptions successives d'un cycle d'aimantation entre les limites $J_B$ et $J_A$, les aimantations finales $J_A$ bien qu'égales macroscopiquement doivent différer du point de vue microscopique et correspondre à des distributions complètement différentes des domaines élémentaires ou du moins d'une fraction d'entre eux. Corrélativement, la distribution des pôles magnétiques et des champs internes de dispersion doit aussi différer dans les deux cas. En somme, nous pouvons classer les champs de dispersion en deux catégories. Dans l'une les champs de dispersion reprennent les mêmes valeurs au cours des applications successives du champ $H_A$ et ils ne nous intéressent pas ici; dans l'autre à chaque nouvelle application de $H_A$, la distribution des champs internes de dispersion est entièrement indépendante des précédentes. Le volume total occupé par les domaines élémentaires ainsi remaniés au cours de chaque cycle doit être proportionnel à $J_A - J_B$ et, si nous admettons que le champ de dispersion agissant en un point M de l'échantillon provient de la superposition d'un très grand nombre de termes élémentaires de grandeur et d'orientation diverses, provenant de l'action de pôles plus ou moins éloignés et statistiquement distribués, nous devons en conclure d'abord que la loi de probabilité définissant le champ de reptation est une loi de Gauss et subsidiairement que son carré moyen $h_r^2$ est proportionnel à $J_A - J_B$.

Nous inclinerions cependant à penser que cette proportionnalité n'est valable qu'à partir d'une variation $J_A - J_B$ suffisamment grande de l'aimantation : pour de petites amplitudes, les distributions des domaines élémentaires doivent être identiques dans les cycles successifs. Une amplitude minimale doit être nécessaire pour que de petites différences initiales, dues par exemple au caractère aléatoire du champ de fluctuations thermiques, s'amplifient par une série d'interactions en chaîne pour donner finalement des distributions de domaines élémentaires indépendantes des précèdentes au bout de chaque cycle.

La comparaison avec l'expérience de la théorie proposée fera l'objet de publications ultérieures. Remarquons simplement maintenant que la la théorie donne pour les valeurs élevées de $n$ un terme de reptation proportionnel à $(\log n)^{\frac{1}{2}}$ qui paraît compatible avec les valeurs expérimentales de Nguyen Van Dang ([5]).

(*) Séance du 20 mai 1957.
([1]) *Phil. Trans., Roy. Soc. London*, 176, 1885, p. 523.
([2]) *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 731.
([3]) *Ann. Chim. Phys.*, 10, 1907, p. 199.
([4]) *Nuovo Cimento*, 3, 1902, p. 6.
([5]) *Comm. Soc. Franç. Phys.*, Grenoble, 20 février 1957.
([6]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 49 et 12, 1951, p. 339.
([7]) L. Néel, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2442.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des bases sur les photooxydes anthracéniques. Son mécanisme.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Guy Rio** et **W. Alan Burris.**

Seuls, les photooxydes anthracéniques possédant au moins un hydrogène sur les mésocarbones sont sensibles aux bases (alcalis, pipéridine). Il y a coupure entre les deux oxygènes et réarrangement en oxanthrones correspondantes. Un réarrangement semblable a lieu pour le photooxyde de l'ester phényl-10 anthroïque-9, malgré l'absence d'hydrogène au mésocarbone, mais alors il y a décarboxylation.

*a.* La technique usuelle de préparation des photooxydes acéniques se révèle pleine de difficultés quand on essaye de l'appliquer à l'acide phényl-10 anthroïque-9, I. Reprenant d'anciens essais ([1]), nous nous sommes efforcés d'obtenir le photooxyde, III, en irradiant l'acide I, en suspension dans le sulfure de carbone, soit à la lampe à vapeur de mercure sous pression, soit aux lampes à incandescence. Le photooxyde paraît se former régulièrement, mais il est peu stable, ce qui n'a pas permis de l'isoler jusqu'ici. Toutefois sa présence se marque par les propriétés du résidu obtenu en évaporant à froid sous vide les solutions irradiées.

La masse cristalline, débarrassée des résines par lavage, explose par chauffage vers 110° et jouit d'un pouvoir oxydant manifeste sur les solutions acétiques d'iodure, deux caractères typiques du photooxyde attendu, III. Un troisième caractère, non moins probant, est la transformation en phényl-10 oxanthrone, IX, avec perte de $CO_2$, qui se produit à froid, soit lentement en solution dans des solvants comme le benzène, soit instantanément sous l'influence des alcalis.

I R = H; II R = $CH_3$. III R = H; IV R = $CH_3$. V R = H; VI R = $C_6H_5$. VII. VIII R = H; IX R = $C_6H_5$.

$(CH_3)_3C-O-O-R$: X R = H; XI R = $C(CH_3)_3$.

XII. XIII. XIV.

XV Z = OH; XVI Z = $-N$ (pipéridino). XVII. XVIII.

Cette dernière réaction enlève tout espoir de pouvoir obtenir le photooxyde, III, de l'acide libre, comme on y avait pensé, par saponification aux alcalis de son ester IV, corps qui s'obtient sans difficulté par les voies habituelles (1). Il est même à noter que l'attaque par les alcalis est particulièrement facile puisqu'elle se fait sans mal à froid, en contraste avec celle de l'ester initial, II, qui exige un chauffage prolongé avec la potasse méthylique. Comme il fallait s'y attendre d'après ce qui précède, le produit de l'opération est la phényl-10 oxanthrone, IX. On obtient le même résultat avec la pipéridine au lieu de potasse méthylique, les contrôles étant faits par l'épreuve du mélange.

L'hydrolyse alcaline étant ainsi écartée, on ne peut songer à recourir aux acides, qui attaquent la fonction peroxydique (2), (3).

*b*. Il s'imposait alors de rechercher ce qu'était l'action des bases sur cette fonction peroxydique elle-même.

Les résultats de l'étude ont été particulièrement nets. Quand le photooxyde n'a pas d'hydrogène sur les sommets porteurs de l'oxygène, ce qui est le cas du photooxydiphénylanthracène, VII, les alcalis en solution alcoolique n'ont pas d'autre action que celle de la température à laquelle on opère. Au contraire, la présence d'hydrogène contigu à l'oxygène sur le même sommet donne lieu à une attaque énergique.

Le photooxyphénylanthracène, VI, réagit avec élévation de température sur la potasse méthylique et sur la pipéridine. Le produit résultant est la phényl-10 oxanthrone, IX.

Avec le photooxyanthracène, V, qui présente aux deux extrémités de la fonction peroxydique le voisinage avec l'hydrogène, la réaction est devenue si violente que la potasse méthylique un peu concentrée, 10 % par exemple, ou la pipéridine, déterminent de véritables explosions. Le seul produit isolable est l'anthraquinone.

Si l'on utilise des solutions très diluées de potasse, ou de pipéridiner dans le méthanol, on observe des colorations fugaces, verte dans le premie, cas, orangée dans le second, identiques à celles que fournit l'oxanthrone, VIII, dans les mêmes conditions ([4]), comme nous l'avons d'ailleurs vérifié. Avant que les colorations ne soient totalement disparues, au contact de l'air, de fines aiguilles d'anthraquinone se forment déjà.

Il nous paraît donc justifié d'envisager un même mécanisme d'isomérisation pour les deux photooxydes, tout au moins au départ de l'attaque alcaline.

*c*. Les travaux, publiés à ce jour, concernant l'action des alcalis sur les peroxydes, sont peu nombreux. Malgré celà nos nouveaux résultats tendent à prouver que la réaction a un caractère général : les peroxydes organiques sont très sensibles aux alcalis, mais à la seule condition que la molécule d'oxygène soit liée, d'un côté au moins, à un carbone porteur d'un hydrogène.

Ainsi Milas ([5]) a signalé que le peroxyde de tertiobutyle, XI, est remarquablement résistant aux alcalis, comme nous venons de trouver que l'était le photooxyde du diphénylanthracène, VII. Il en est de même, d'ailleurs, et pour la même raison, de l'hydroperoxyde tertiobutylique, X ([5]).

Au contraire, quand il y a un hydrogène à côté de l'oxygène sur le même carbone, la sensibilité aux alcalis apparaît. La propriété avait même été reconnue, dès 1939, par W. Bergmann ([6]), à un photooxyde appartenant à la série stéroïde. Le point de vue spécial de l'influence protonique sur la sensibilisation de la fonction peroxydique aux alcalis a été envisagé pour la première fois en 1951 par N. Kornblum et

H. E. De La Mare [7], qui ont proposé un mécanisme. Un mécanisme similaire a été invoqué en 1956, de manière indépendante, par P. S. Bailey [8].

*d.* Selon N. Kornblum [7], l'alcali agirait en enlevant le proton adjacent à l'oxygène, l'anion résultant se stabiliserait par réarrangement électronique amenant la rupture entre les deux O. La fonction peroxydique se dédouble ainsi en fonctions, l'une carbonylée, l'autre oxhydrylée.

Dans le cas des peroxydes bicycliques, comme les photooxydes, ce mécanisme serait indiqué par les formules XII et XIII. Néanmoins, une difficulté se présente. Le proton fixé au carbone commun aux deux cycles du triptycène, XIV, corps carbocyclique de squelette comparable à celui des photooxydes, est notablement moins réactif vis-à-vis des bases [9], que celui du triphénylméthane [10], par exemple. En conséquence, la double cyclisation des photooxydes aurait dû réduire considérablement leur sensibilité aux alcalis. Or, c'est juste le contraire qu'on observe : il y a une grande exaltation de la réactivité.

Un tel accroissement ne peut pas provenir uniquement de l'effet inductif — I de l'oxygène, qui tend à libérer le proton. Il nous paraît vraisemblable que, s'il y a ionisation facile du proton, c'est que celle-ci entraîne la rupture de la liaison peroxydique (mécanisme « concerté »). La structure du photooxyde est, en effet, notablement moins stable que celle de l'oxanthrone XIII. Dans la molécule du premier, l'angle de pliage de la partie purement carbonée est voisin de 120°, alors que la seconde présente une résonance plus étendue (conjugaison du carbonyle avec les deux noyaux benzéniques latéraux), et une quasi-planéité (que nous avons essayé de montrer sur la formule XIII).

*e.* La transformation du photooxyester IV représente un processus plus compliqué.

S'il n'y avait eu qu'à expliquer une vitesse anormale de saponification, en comparaison avec celle de l'ester non photooxydique II, la différence des encombrements stériques aurait suffi à en rendre compte.

Mais il est probable qu'une saponification, *entièrement accomplie*, ne précède pas le réarrangement, sinon l'emploi de pipéridine comme réactif basique, au lieu de potasse méthylique, aurait dû donner le dérivé carbonamidé du photooxyde, sans toucher à la fonction peroxydique. Selon toute vraisemblance les ions intermédiaires classiques XV et XVI, formés par addition, à la fonction ester, des bases utilisées, ne se transforment pas en dérivés simples du carboxyle, par perte de méthoxyle. Nous supposons qu'ils subissent des dégradations semblables, dont les processus peuvent être représentés par les flèches des formules XV et XVI. Il y a, simultanément, « décarboxylation » et coupure entre les deux atomes d'oxygène peroxydiques.

Nous considérons cette transformation comme apparentée à l' « élimi-

nation décarboxylante » qui se produit chez les anions β-bromohydrocinnamiques ([11]), XVII. Il est admis que la conformation trans, du carboxyle par rapport au brome, est favorable à ce genre d'élimination, dans l'état de transition. Or, en comparant à cette formule XVII des corps bromés celle, XV (ou XVI), des photooxydes, on remarque que le carboxyle et le deuxième atome d'oxygène peroxydique sont précisément dans cette position trans, favorable, qui leur est même imposée par la structure stéréochimique rigide de l'enchaînement bicyclique.

Ce mécanisme devrait certainement s'appliquer aux autres peroxyesters, même non cycliques, XVIII, type de composés assez peu étudiés.

(*) Séance du 20 mai 1957.

([1]) Ch. Dufraisse, L. Velluz et M^me L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 4, 1937, p. 1260.

([2]) Ch. Dufraisse et M. Gérard, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 4, 1937, p. 2052.

([3]) Chr. Pinazzi, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1012.

([4]) E. Cattelain, *in* V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, 17, p. 1109.

([5]) N. A. Milas et D. M. Surgenor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 205.

([6]) W. Bergmann, F. Hirschmann et E. L. Skau, *J. Org. Chem.*, 4, 1939, p. 29.

([7]) N. Kornblum et H. E. De La Mare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 880.

([8]) P. S. Bailey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3811.

([9]) P. D. Bartlett, M. J. Ryan et S. G. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2649.

([10]) C. A. Kraus et T. Kawamura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2756.

([11]) H. H. Wassermann, *in* M. S. Newman, *Steric effects in organic chemistry*, p. 364.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Arthur Holmes** : *Géochronologie africaine* 1956. *Résultats acquis au 1^er juillet* 1956 (en collaboration avec M. Lucien Cahen) ;

par M. **Jules Rouch** : *L'Antarctide Américaine* (*Étude météorologique*), extrait du *Bulletin de l'Institut Océanographique* de Monaco ;

par M. **Édouard Houdremont** : *Handbuch der Sonderstahlkunde. Dritte verbesserte Auflage unter Mitarbeit von* Hans-Joachim Wiester. Erster and Zweiter Band.

## COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la désignation de sept de ses Membres qui, avec le Bureau, formeront la Commission chargée de présenter des candidats pour le *prix Le Conte*, de l'Académie, et pour les *prix Osiris* et *Jaffé*, de l'Institut.

Sont désignés : MM. **Maurice de Broglie**, **Maurice Caullery**, **Armand de Gramont**, **Charles Mauguin**, **Louis Fage**, **Pierre-Paul Grassé**, **Antoine Lacassagne**.

## PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté, accepté en la séance du 23 janvier 1956 et enregistré sous le nº 13 535, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

## CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée d'un **Congrès sur les applications de l'électricité a la Mine et a la Métallurgie et l'utilisation de l'Énergie nucléaire**, qui aura lieu à Nancy, du 25 au 28 septembre 1957.

M. le **Secrétaire perpétuel**, signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais. Études géologiques pour l'Atlas de topographie souterraine. I. *Flore Fossile*. 2ᵉ Fascicule : *Contribution à l'étude des sphenopteris. Les fougères sphénoptéridiennes du bassin houiller du Nord de la France*, par Jacques Danzé. Texte et planches I à LXXXVI ;

2º René Moreaux : *Pitton de Tournefort, médecin et naturaliste*, 1656-1708 ;

3º Les Annales du Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique. Volume V. 1956. *Assemblée générale de Paris*, 16-21 *avril* 1956 ;

4º *Nuclear spectroscopic investigations by means of energy selecting electronic devices*, by Björn Aström. (Thèse, Uppsala) ;

5º *Some observations on proton magnetic resonance in hydrogen-bonded systems*, by Baidya Nath Bhar. (Thèse, Uppsala) ;

6º *Insjöstudier i mellansverige. Mikrovegetation och pollenregn i vikar av östersjöbäckenet och insjöar från preboreal tid till nutid*, av Maj-Britt Florin. (Thèse, Uppsala) ;

7º *Contributions to the theory of alpha decay*, by Per Olof Fröman. (Thèse, Uppsala) ;

8º *Études taxonomiques sur les pléosporacées* par Lennart Holm. (Thèse, Uppsala) ;

9º *Studies on the Taxonomy and Ecology of Planktonic Rotatoria*, by Birger Pejler. (Thèse, Uppsala) ;

10º *Zone Electrophoresis in Columns and Adsorption Chromatography on Ionic*

*Cellulose Derivatives as Methods for Peptide and Protein Fractionations. Application to the Study of Posterior Pituitary Hormones*, by Jerker Porath. (Thèse, Uppsala);

11° *Studier över floran på serpentinbergarter i norra Fennoskandien och nordöstra Nordamerika*, av Olof Rune. (Thèse, Uppsala);

12° Norwegian-British-Swedish antarctic expedition, 1949-1952. Scientific Results, vol. II. Part I. *Energy exchange of an antarctic snow-field : A. Short-wave radiation; B. Long-wave radiation and radiation balance; C. Wind structure in the low layer; D. Surface inversions and turbulent heat transfer*, by Gösta H. Liljequist. (Thèse, Uppsala);

13° Geological Survey of Japan. 1956. *Geology and mineral resources of Japan*, et *Geological Map of Japan;*

14° *Publications of the mathematical Institute of the Hungarian Academy of sciences*. Volume I, fasc. 1-2, 1956;

15° *Boletin mimeografico de los Observatorios de Tonantzintla y Tacubaya*, nos 1 à 5 (polycopie) puis *Boletin de los Observatorios Tonantzintla y Tacubaya*, nos 6 à 15.

Il signale également un fascicule polycopié : Faculté des sciences de Paris. Séminaire « Sophus Lie », 2e année, 1955-1956. *Hyperalgèbres et groupes de Lie formels*. Exposés de P. Cartier.

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Sur les rapports entre les solutions des problèmes intérieurs et celles des problèmes extérieurs*. Note (*) de M. **Menahem Schiffer**, transmise par M. Georges Pólya.

On est souvent amené à chercher une fonction harmonique à l'extérieur d'une surface fermée donnée qui, sur cette surface, prend les mêmes valeurs ou admet la même dérivée normale qu'une fonction donnée harmonique à l'intérieur de la surface. Nous développerons de nouvelles relations simples et utiles entre ces deux classes de fonctions, intérieures et extérieures. La méthode employée est applicable à d'autres équations elliptiques.

1. Soit S une surface fermée « lisse », D son intérieur, $\tilde{D}$ son extérieur, $D + S + \tilde{D} = E$ l'espace euclidien à trois dimensions. Soit H l'espace linéaire des fonctions harmoniques dans D qui possèdent des dérivées partielles continues dans $D + S$ ; $\tilde{H}$ se rapporte de la même manière à $\tilde{D}$. On introduit en H trois métriques dont chacune est définie par le produit scalaire correspondant :

$$(1) \qquad [\alpha, \beta] = \int_S \int_S \frac{\partial \alpha(z)}{\partial n_z} \frac{\partial \beta(\xi)}{\partial n_\xi} \frac{1}{r(z, \xi)} d\sigma_z \, d\sigma_\xi, \qquad [\alpha, \alpha] = [\alpha]^2,$$

$$(2) \qquad (\alpha, \beta) = -\int_S \frac{\partial \alpha(z)}{\partial n} \beta(z) \, d\sigma_z = \int_S \nabla\alpha . \nabla\beta \, d\tau, \qquad (\alpha, \alpha) = (\alpha)^2.$$

$$(3) \qquad \{\alpha, \beta\} = 4\pi(\alpha, \beta) - [\alpha, \beta], \qquad \{\alpha, \alpha\} = \{\alpha\}^2;$$

$\mathbf{n}$ est la normale de S, intérieure par rapport à D, $d\sigma$ est l'élément de la surface S et $d\tau$ l'élément de volume en D; la métrique à la Dirichlet, caractérisée par (2), a été souvent considérée. Nous définissons produits scalaires et normes en $\tilde{\mathrm{H}}$ d'une manière analogue. Nous allons étudier les relations entre ces produits scalaires divers et signaler leur importance pour les problèmes aux limites de la théorie du potentiel.

Étant donné $\alpha(z) \in \mathrm{H}$, nous introduisons

$$(4) \qquad \mathrm{U}_\alpha(z) = \int_{\mathrm{S}} \alpha(\xi) \frac{\partial}{\partial n_\xi} \left[ \frac{1}{r(z, \xi)} \right] d\sigma_\xi, \qquad \mathrm{W}_\alpha(z) = \int_{\mathrm{S}} \frac{\partial \alpha(\xi)}{\partial n_\xi} \frac{1}{r(z, \xi)} d\sigma_\xi;$$

l'un est un potentiel de double, l'autre de simple couche; les deux sont harmoniques dans l'espace entier E à l'exception de la surface S. En utilisant les formules de Green et les propriétés bien connues des potentiels de surface au passage de la couche attirante, on établira sans peine

$$(5) \qquad \frac{1}{4\pi} \int_{\mathrm{E}} (\nabla \mathrm{U}_\alpha)^2 \, d\tau = \{ \alpha \}^2, \qquad \frac{1}{4\pi} \int_{\mathrm{E}} (\nabla \mathrm{W}_\alpha)^2 \, d\tau = [ \alpha ]^2,$$

$$(6) \qquad \int_{\mathrm{E}} \nabla \mathrm{U}_\alpha . \nabla \mathrm{W}_\alpha \, d\tau = 0.$$

D'après (5) les normes $\{ \alpha \}^2$ et $[\alpha]^2$ sont positives pour chaque $\alpha \in \mathrm{H}$ sauf pour $\alpha =$ const. dont la norme s'annule dans les trois métriques. Il s'ensuit de (3) que

$$(7) \qquad 0 \leqq [\alpha]^2 \leqq 4\pi(\alpha)^2, \qquad 0 \leqq \{ \alpha \}^2 \leqq 4\pi(\alpha)^2.$$

Soit $\alpha \in \mathrm{H}$, $\tilde{\alpha} \in \tilde{\mathrm{H}}$ et $\alpha = \tilde{\alpha}$ sur S; alors $\alpha$ et $\tilde{\alpha}$ engendrent le même potentiel de double couche $\mathrm{U}_\alpha(z)$ défini par (4). On en déduit, *voir* (5), que

$$(8) \qquad \{ \alpha \}^2 = \{ \tilde{\alpha} \}^2 \quad \text{si } \alpha \in \mathrm{H}, \quad \tilde{\alpha} \in \tilde{\mathrm{H}}, \qquad \alpha = \tilde{\alpha} \quad \text{sur S}.$$

La définition (1) donne immédiatement

$$(9) \qquad [\beta]^2 = [\tilde{\beta}]^2 \quad \text{si} \quad \beta \in \mathrm{H} \quad \tilde{\beta} \in \tilde{\mathrm{H}}, \qquad \frac{\partial \beta}{\partial n} = \frac{\partial \tilde{\beta}}{\partial n} \quad \text{sur S}.$$

Finalement si $\alpha \in \mathrm{H}$, $\tilde{\beta} \in \tilde{\mathrm{H}}$ on a, d'après Green,

$$(10) \qquad \mathrm{U}_\alpha(z) - \mathrm{W}_\alpha(z) = \begin{cases} 4\pi\alpha(z), \\ 0 \end{cases} \qquad \mathrm{U}_{\tilde{\beta}}(z) - \mathrm{W}_{\tilde{\beta}}(z) = \begin{cases} 0 & \text{pour } z \in \mathrm{D} \\ 4\pi\tilde{\beta}(z) & \text{pour } z \in \tilde{\mathrm{D}} \end{cases}.$$

Considérons deux autres fonctions $\beta \in \mathrm{H}$, $\tilde{\alpha} \in \tilde{\mathrm{H}}$ satisfaisant aux conditions

$$(11) \qquad \alpha = \tilde{\alpha} \quad \text{sur S}, \qquad \frac{\partial \beta}{\partial n} = \frac{\partial \tilde{\beta}}{\partial n} \quad \text{sur S}.$$

Prenons le produit scalaire à la Dirichlet des deux équations (10); en utilisant (5), (6), nous obtenons

$$(12) \qquad [\alpha, \beta] + \{ \tilde{\alpha}, \tilde{\beta} \} = 0$$

pour quatre fonctions quelconques $\alpha$, $\beta \in H$, $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\beta} \in \tilde{H}$ qui satisfont à (11). A la même condition (11), on a

$$(13) \qquad [\alpha, \beta] = -\{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\}, \qquad (\alpha, \beta) = -(\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}), \qquad \{\alpha, \beta\} = -[\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}].$$

2. Les équations (13) sont une source de principes d'extrémum utiles pour les fonctions harmoniques. En effet, en employant l'inégalité de Schwarz, on en déduit

$$(14) \qquad \{\tilde{\alpha}\}^2\{\tilde{\beta}\}^2 \geqq [\alpha, \beta]^2, \qquad [\tilde{\alpha}]^2[\tilde{\beta}]^2 \geqq \{\alpha, \beta\}^2.$$

En combinant avec (14) les conditions (11) et les équations (3), (8) et (9), on en déduit

$$(15) \qquad 4\pi(\tilde{\beta})^2 \geqq [\beta]^2 + \frac{[\alpha, \beta]^2}{\{\alpha\}^2},$$

$$(15') \qquad 4\pi(\tilde{\alpha})^2 \geqq \{\alpha\}^2 + \frac{\{\alpha, \beta\}^2}{[\beta]^2}.$$

Pour illustrer les applications possibles de ces inégalités considérons le problème suivant : étant donné une fonction $\beta(z) \in H$, cherchons la fonction $\tilde{\beta}(z) \in \tilde{H}$ qui a la même dérivée normale sur S que $\beta$. L'inégalité (15) nous donne une borne inférieure de l'intégrale de Dirichlet de la fonction cherchée $\tilde{\beta}$ en termes de la fonction donnée $\beta$ et d'une fonction d'essai arbitraire $\alpha \in H$. On voit de la dérivation de l'inégalité (15) que le cas d'égalité est atteint lorsque $\alpha = \tilde{\beta}$ sur S. Donc

$$(16) \qquad 4\pi(\tilde{\beta})^2 = [\beta]^2 + \max_{\alpha \in H} \frac{[\alpha, \beta]^2}{\{\alpha\}^2}.$$

Voici un principe variationnel pour déterminer la fonctionnelle $(\tilde{\beta})^2$ ; on pourrait se servir du procédé de Ritz pour obtenir des bornes numériques. La fonction extrémale $\alpha \in H$ a les mêmes valeurs sur la surface que la fonction cherchée $\tilde{\beta} \in \tilde{H}$ dont la dérivée normale est donnée.

Nous pouvons aussi considérer le problème analogue : étant donné une fonction $\alpha(z) \in H$, cherchons la fonction $\tilde{\alpha}(z) \in \tilde{H}$ qui prend les mêmes valeurs sur S que $\alpha$. Alors l'inégalité (15') nous donne une borne pour $(\tilde{\alpha})^2$ dépendante de la fonction d'essai arbitraire $\beta \in H$. Le cas d'égalité est atteint lorsque $\partial\beta/\partial n = \partial\tilde{\alpha}/\partial n$ sur S ; mais ce n'est possible que sous la condition que $\tilde{\alpha}$ n'ait pas de source à l'infini, c'est-à-dire

$$(17) \qquad \int_S \frac{\partial\tilde{\alpha}}{\partial n}\, d\sigma = 0.$$

Par contre, si le flux de $\tilde{\alpha}(z)$ à travers S,

$$(18) \qquad \int_S \frac{\partial\tilde{\alpha}}{\partial n}\, d\sigma = 4\pi a,$$

nous construisons le potentiel électrostatique $\tilde{C}(z) \in \tilde{H}$ du conducteur S dont la capacité soit K; alors

$$\tilde{\alpha}_0(z) = \tilde{\alpha}(z) - \frac{a}{K}\tilde{C}(z) \tag{19}$$

sera sans source à l'infini. En appliquant (15′) à $\tilde{\alpha}_0$ (à la place de $\tilde{\alpha}$) nous obtenons

$$4\pi(\tilde{\alpha})^2 = \frac{4\pi a^2}{K} + \{\alpha\}^2 \max_{\beta \in H} \frac{\{\alpha, \beta\}^2}{[\beta]^2}. \tag{20}$$

La fonction extrémale $\beta$ de ce principe variationnel aura la même dérivée normale sur S que la fonction $\tilde{\alpha}_0 \in \tilde{H}$ qui n'a pas de source à l'infini.

Nous observons finalement que nous pouvons choisir $\alpha = \beta$ en (15) et $\beta = \alpha$ en (15′). En utilisant (3), nous arrivons aux inégalités

$$(\tilde{\beta})^2 \geq (\beta)^2 \frac{[\beta]^2}{\{\beta\}^2} \quad \text{si} \quad \frac{\partial \beta}{\partial n} = \frac{\partial \tilde{\beta}}{\partial n} \quad \text{sur S}, \tag{21}$$

$$(\tilde{\alpha})^2 \geq (\alpha)^2 \frac{\{\alpha\}^2}{[\alpha]^2} \quad \text{si} \quad \alpha = \tilde{\alpha} \quad \text{sur S}. \tag{22}$$

Des applications particulières de ces inégalités générales à certains problèmes classiques de Physique mathématique feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 20 mai 1957.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espace des tenseurs de type adjoint associé à un espace fibré principal. Sous-espaces. Homomorphismes.* Note de M. **André Aragnol**, présentée par M. Joseph Pérès.

Existence de sous-espaces fibrés principaux de $\mathcal{E}$ admettant pour espace fibré des tenseurs de type adjoint un sous-espace donné de $\mathcal{L}^0(\mathcal{E})$ (1).

La variété $\mathfrak{X}$ est supposée de dimension N et le groupe G de dimension $n$.

1. Soit $\mathcal{L}'^0$ un sous-espace de $\mathcal{L}^0(\mathcal{E})$. Nous supposons que, muni de la projection induite, $\mathcal{L}'^0$ est un espace fibré différentiable à fibro-algèbre de Lie et que $\mathcal{L}'^0_x$ s'identifie à une sous-algèbre de dimension $p$ de $\mathcal{L}^0_x(\mathcal{E})$. Soit $\Lambda$ le champ de $p$-éléments tangents aux fibres défini par $\mathcal{L}'^0$. Par ailleurs, une connexion $\omega$ sur $\mathcal{E}$ définit un champ $c(\omega)$ de N-éléments transversaux aux fibres. On appellera *champ normal associé à* $\mathcal{L}'^0$ *et à* $\omega$ le champ $\Gamma(\mathcal{L}'^0, \omega)$ de $(N + p)$-éléments engendrés par $\Lambda$ et $c(\omega)$.

Soit $\overset{*}{\mathcal{L}}{}^0_x(\mathcal{E})$ le dual de $\mathcal{L}^0_x(\mathcal{E})$. $\overset{*}{\mathcal{L}}{}^0(\mathcal{E}) = \bigcup_{x \in \mathfrak{X}} \overset{*}{\mathcal{L}}{}^0_x(\mathcal{E})$ est un espace fibré diffé-

rentiable à fibre vectorielle. Soient $\overset{*}{\mathcal{L}}^p(\mathcal{E})$ l'espace fibré des $p$-formes différentielles sur $\mathcal{X}$ à valeurs dans $\overset{*}{\mathcal{L}}_0(\mathcal{E})$. $\overset{*}{\mathcal{L}}(\mathcal{E}) = \bigcup_p \overset{*}{\mathcal{L}}^p(\mathcal{E})$ et $\overset{*}{\mathrm{L}}(\mathrm{E})$ le faisceau correspondant. Les différentiations covariantes associées à $\omega$ dans $\mathrm{L}(\mathrm{E})$ et $\overset{*}{\mathrm{L}}(\mathrm{E})$ seront notées $\Delta$. On a alors les propriétés suivantes :

Proposition 1. — *Pour que le faisceau* $\mathrm{L}' \subset \mathrm{L}(\mathrm{E})$ *défini par* $\mathcal{L}'^0$ *soit stable pour* $\Delta$, *il faut et il suffit que* $\mathcal{L}'^0$ *soit invariant par transport parallèle.*

Proposition 2. — *Si le faisceau* $\mathrm{L}'$ *est stable pour* $\Delta$, *le faisceau* $\mathrm{L}''$ *défini par l'espace* $\mathcal{L}''^0 \subset \overset{*}{\mathcal{L}}^0(\mathcal{E})$, *orthogonal à* $\mathcal{L}'^0$, *est également stable pour* $\Delta$, *et réciproquement.*

Enfin, étant donnée une forme différentielle $\theta$ sur $\mathcal{E}$ à valeurs dans un espace vectoriel $\mathcal{V}_0$ sur lequel G opère par l'intermédiaire d'une représentation R à laquelle est associée la représentation $\underline{\mathrm{R}}$ de $\mathrm{G}$, nous poserons $\mathrm{D}\theta = d\theta + \underline{\mathrm{R}}(\omega)\theta$. Sur $\mathrm{L}(\mathrm{E})$ et sur $\overset{*}{\mathrm{L}}(\mathrm{E})$, D et $\Delta$ coïncident.

2. Théorème 1. — *Pour qu'un champ normal* $\Gamma(\mathcal{L}'^0, \omega)$ *soit intégrable, il faut et il suffit que le faisceau* $\mathrm{L}' \subset \mathrm{L}(\mathrm{E})$, *déduit de* $\mathcal{L}'^0$, *soit stable pour la différentiation covariante* $\Delta$ *associée à* $\omega$ *et que la courbure* $\Omega(\omega)$ *soit une section de* $\mathrm{L}'$.

En effet, définissons $\mathcal{L}'^0$ sur un ouvert $\mathrm{U} \subset \mathcal{X}$ différentiablement homéomorphe à $\mathrm{R}^{\mathrm{N}}$ en choisissant une section $(\rho^i)(i = 1, \ldots, n)$ de l'espace des repères de $\overset{*}{\mathcal{L}}^0(\mathcal{E})$ telle que, en tout point $x \in \mathrm{U}$, les $(n-p)$ derniers vecteurs $\rho^a(a = p+1, \ldots, n)$ soient orthogonaux à $\mathcal{L}'^0_x$. $\Gamma(\mathcal{L}'^0, \omega)$ est alors défini par le système de Pfaff

$$(1) \qquad \langle \omega, \rho^a \rangle = 0 \qquad (a = p+1, \ldots, n).$$

Posons $\Pi = \langle \omega, \rho^{p+1} \rangle \wedge \ldots \wedge \langle \omega, \rho^n \rangle$. Pour que (1) soit intégrable, il faut et il suffit que

$$(2) \qquad d\langle \omega, \rho^a \rangle \wedge \Pi = 0 \qquad (a = p+1, \ldots, n).$$

Or, $d\langle \omega, \rho^a \rangle = \langle \mathrm{D}\omega, \rho^a \rangle - \langle \omega, \mathrm{D}\rho^a \rangle$, $\mathrm{D}\omega = \Omega(\omega) + 1/2[\omega, \omega]$ et $\mathrm{D}\rho^a = \Delta\rho^a = \sum_i \theta_i^a \rho^i (i = 1, \ldots, n)$ où les $\theta_i^a$ sont des formes différentielles ordinaires sur U. De sorte que l'on a

$$d\langle \omega, \rho^a \rangle = \langle \Omega(\omega), \rho^a \rangle + \frac{1}{2}\langle [\omega, \omega], \rho^a \rangle + \sum_i \theta_i^a \wedge \langle \omega, \rho^i \rangle.$$

Mais $\mathcal{L}'^0_x$ est une sous-algèbre de $\mathcal{L}^0_x(\mathcal{E})$, ce qui entraîne, si $\theta_1$ et $\theta_2$ sont deux formes différentielles sur $\mathcal{E}$ à valeurs dans $\underline{\mathrm{G}}$ de degrés $p$ et $q$ respectivement

$$\langle [\theta_1, \theta_2], \rho^a \rangle = \sum_{b, i} \mu_{bi}^a (\langle \theta_1, \rho^b \rangle \wedge \langle \theta_2, \rho^i \rangle - (-1)^{pq} \langle \theta_2, \rho^b \rangle \wedge \langle \theta_1, \rho^i \rangle)$$
$$(b = p+1, \ldots, n \quad \text{et} \quad i = 1, \ldots, n)$$

formule qui, appliquée à $\langle [\omega, \omega], \rho^a \rangle$, montre que $\langle [\omega, \omega], \rho^a \rangle \wedge \Pi = 0$.

La condition (2) devient donc

$$\langle \Omega(\omega), \rho^a \rangle \wedge \Pi + \sum_\alpha \theta^a_\alpha \wedge \langle \omega, \rho^\alpha \rangle = 0, \qquad (3)$$

avec $a = p+1, \ldots, n$ et $\alpha = 1, \ldots, p$.

Plaçons nous en $y \in \mathcal{E}_x$ et soit $(\beta^r)$ $(r = 1, \ldots, N)$ un corepère de $\mathfrak{X}$ en $x$. L'ensemble des $\beta^r$ (formes de type $[1, 0]$) et des $\eta^i = \langle \omega, \rho^i \rangle$ (formes de type $[0, 1]$) constitue un corepère de $\mathcal{E}$ en $y$. Or (3) ne contient pas de formes de types $(0, p+2)$ et les seules formes de type $(1, p+1)$ sont $\theta^a_\alpha \wedge \langle \omega, \rho^\alpha \rangle \wedge \Pi$. On a donc nécessairement $\theta^a_\alpha = 0$ quels que soient $a = p+1, \ldots, n$ et $\alpha = 1, \ldots, p$; ce qui entraîne la stabilité de $L''$, donc de $L'$. Pour que les termes de types $(2, p)$ soient nuls, il est alors nécessaire que $\langle \Omega(\omega), \rho^a \rangle = 0$. Comme ces conditions sont évidemment suffisantes, le théorème est démontré.

3. Holonomie. — Proposition 4. — *L'intersection de tous les champs normaux intégrables relativement à une même connexion est un champ normal intégrable appelé* champ d'holonomie. *Toute variété intégrale du champ d'holonomie sera appelée* nappe d'holonomie.

Par ailleurs, l'espace fibré d'holonomie $\mathcal{R}(\omega)$ détermine un sous-espace $\mathcal{L}^0(\omega)$ de $\mathcal{L}^0(\mathcal{E})$, On vérifie facilement que $\Gamma(\mathcal{L}^0(\omega), \omega)$ est le champ d'holonomie. Comme le plus petit champ normal intégrable correspond au plus petit sous-espace $\mathcal{L}'^0$ invariant par transport parallèle et contenant $\Omega(\omega)$, on obtient le théorème d'Ambrose et Singer [2] comme application de ce qui précède.

4. Variétés intégrales. — Proposition 4. — *Toute variété intégrale* V *d'un champ normal intégrable* $\Gamma(\mathcal{L}'^0, \omega)$ *est engendrée par transport parallèle de* $V_x = V \cap \mathcal{E}_x$ *le long de tous les chemins possibles.*

Si l'on pose maintenant $\gamma = \bigcup_{x \in \mathfrak{X}} \gamma_x$ où $\gamma_x$ est le sous-groupe connexe de $\mathfrak{M}_x(\mathcal{E})$ admettant $k(\mathcal{L}'^0_x)$ pour algèbre de Lie, on a les résultats suivants :

Proposition 5. — *Toute variété intégrale de* $\Gamma(\mathcal{L}'^0, \omega)$ *s'obtient en appliquant à une nappe d'holonomie toutes les transformations de* $\gamma$.

Proposition 6. — *Toute variété intégrale* V *d'un champ normal intégrable est un espace fibré principal admettant pour groupe structural un sous-groupe* G' *de* G. *On a* $G' = j_{\mathfrak{M}}(y)\gamma_x$ $(y \in V_x)$.

Proposition 7. — *Toutes les variétés intégrales de* $\Gamma(\mathcal{L}'^0, \omega)$ *se déduisent de l'une d'elles par translation à droite.*

Par ailleurs, tout sous-espace fibré principal $\mathcal{E}'(G', \mathfrak{X})$ de $\mathcal{E}(G' \subset G$ et $\mathcal{E}' \subset \mathcal{E})$ définit un sous-espace $\mathcal{L}'^0$ de $\mathcal{L}^0(\mathcal{E})$ et toute connexion sur $\mathcal{E}'$ définit une connexion sur $\mathcal{E}$.

Théorème 2. — *Pour qu'il existe un sous-espace fibré principal* $\mathcal{E}'$ *de* $\mathcal{E}$ *admettant* $\mathcal{L}'^0 \subset \mathcal{L}^0(\mathcal{E})$ *pour espace fibré des tenseurs de type adjoint il faut et il suffit qu'il existe une connexion* $\omega$ *dont la courbure* $\Omega(\omega)$ *soit une section de* L' *et telle que* $\Delta L' \subset L'$.

5. HOMOMORPHISMES. — Soient $\mathcal{E}(G, \mathcal{X})$ et $\mathcal{E}'(G', \mathcal{X})$ deux espaces fibrés principaux.

PROPOSITION 8. — *A tout couple d'homomorphismes* $(\varphi : G \to G', h : \mathcal{E} \to \mathcal{E}')$ *tels que* $h(y.s) = h(y).\varphi(s)$ $(y \in \mathcal{E}$ *et* $s \in G)$ *sont associés canoniquement des homomorphismes* $\varphi_{\mathfrak{M}(\mathcal{E})} : \mathfrak{M}(\mathcal{E}) \to \mathfrak{M}'(\mathcal{E}')$, $\varphi_{M(E)} : M(E) \to M'(E')$, $\varphi_{\mathcal{L}(\mathcal{E})} : \mathcal{L}(\mathcal{E}) \to \mathcal{L}'(\mathcal{E}')$, $\varphi_{L(E)} : L(E) \to L'(E')$ *et* $\varphi_{C(E)} : C(E) \to C'(E')$ *définis par* $j_{\mathfrak{M}}(h(y)) \circ \varphi_{\mathfrak{M}(\mathcal{E})} = \varphi \circ j_{\mathfrak{M}}(y)$, $j_{\mathcal{L}}(h(y)) \circ \varphi_{\mathcal{L}(\mathcal{E})} = d\varphi \circ j_{\mathcal{L}}(y)$, $j_C(h(z)) \circ \varphi_{C(E)} = d\varphi \circ A \circ j_C(z)$ $(y \in \mathcal{E}$ *et* $z \in E)$ *et satisfaisant aux relations*

$$h(\mu.y) = \varphi_{\mathfrak{M}(\mathcal{E})}(\mu).h(y) \qquad (\mu \in \mathfrak{M}(\mathcal{E})),$$

$$\varphi_{\mathcal{L}(\mathcal{E})}(\mathrm{adj}(\mu).l) = \mathrm{adj}(\varphi_{\mathfrak{M}(\mathcal{E})}(\mu)(\varphi_{\mathcal{L}(\mathcal{E})})(l) \qquad (l \in \mathcal{L}(\mathcal{E}))$$

*et*

$$\varphi_{C(E)}(C(m)\omega) = C(\varphi_{M(E)}(m))\,\varphi_{C(E)}(\omega) \qquad (m \in M(E) \text{ et } \omega \in C(E)).$$

Enfin, soit $\omega$ une connexion sur $\mathcal{E}$ et $\Delta.\Delta'$ les $L(E)$- et $L'(E')$- différentiations covariantes associées à $\omega$ et $\varphi_{C(E)}(\omega)$.

PROPOSITION 9. — *On a* $\Delta' \circ \varphi_{L(E)} = \varphi_{L(E)} \circ \Delta$ *et* $\Omega(\varphi_{C(E)}(\omega)) = \varphi_{L(E)}(\Omega(\omega))$ [3].

(1) Les notations sont celles de A. ARAGNOL, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 437.

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, 1953, p. 428-443.

(3) Dans le cas où G et $\mathcal{X}$ sont simplement connexes, on verra que l'existence de deux connexions $\omega$ et $\omega'$ sur $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$ respectivement et d'un homomorphisme $\varphi_{\mathcal{L}(\mathcal{E})}$ satisfaisant à ces conditions est suffisante pour qu'à $\varphi_{\mathcal{L}(\mathcal{E})}$ corresponde un couple d'homomorphismes $(\varphi, h)$.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une nouvelle définition des interactions dans l'expérimentation à plusieurs facteurs.* Note (*) de M. **ROBERT GUÉNOT**, présentée par M. Georges Darmois.

Pour faciliter l'interprétation des résultats d'expérimentation à plusieurs facteurs, une distinction est établie entre la notion d'interaction moyenne qui intervient dans les tests statistiques habituels et celle d'interaction au sens strict, plus fondamentale sur le plan expérimental. Un théorème permet de relier ces deux notions.

Dans une expérimentation à P facteurs $A, B, C, \ldots, P$ susceptibles de prendre respectivement $a, b, c, \ldots, p$ niveaux représentés par les indices $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \varpi$ une observation quelconque peut être mise sous la forme

$$x_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi\rho} = \mu_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi} + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi\rho}$$

où $\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}$ ne dépend que des niveaux $A_\alpha, B_\beta, C_\gamma, \ldots, P_\varpi$ des facteurs et où les $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi\rho}$ sont des variables aléatoires centrées indépendantes et de même variance V; $\rho$ désigne un indice de répétition susceptible de prendre $r_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi}$ valeurs par combinaison de facteurs.

L'influence réelle des facteurs peut être caractérisée globalement par le vecteur $\overrightarrow{OM} = (\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi})$ d'un espace $R^{(n)}$ à $abc\ldots p = n$ dimensions.

A chacun de ces facteurs tel que $A$ nous conviendrons d'associer deux matrices que nous appellerons respectivement :

1° *la matrice de moyenne* $\mathbf{A}$ d'élément $a^{uv\ldots t}_{\alpha\beta\ldots\varpi}$ nul sauf pour $v=\beta, \ldots, t=\varpi$ où il prend la valeur $1/a$.

2° *la matrice d'effet* $\mathcal{A}=\mathbf{I}_n-\mathbf{A}$ [$\mathbf{I}_n$, matrice unité de $R^{(n)}$].

Il est alors possible de décomposer $\overrightarrow{OM}$ en deux vecteurs orthogonaux :

$$\mathbf{A}\overrightarrow{OM}=\Big(\sum_{uv,\ldots,t} a^{uv\ldots t}_{\alpha\beta\ldots\varpi}\mu_{uv\ldots t}\Big)=(\mu_{\bullet\beta\gamma\ldots\varpi})$$

(le point $\bullet$ représentant la moyenne par rapport à l'indice $\alpha$) et

$$\mathcal{A}\overrightarrow{OM}=(\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}-\mu_{\bullet\beta\ldots\varpi}).$$

En généralisant cette convention on peut définir des vecteurs *interactions au sens strict* de divers ordres.

Nous conviendrons d'appeler :

1° *Interaction d'ordre zéro* relatif à un facteur $A$, ou effet de $A$, le vecteur

$$\mathcal{A}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}]=[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}-\mu_{\bullet\beta\ldots\varpi}].$$

2° *Interaction du premier ordre* relative à deux facteurs $A$ et $B$, le vecteur défini par le produit des matrices $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$,

$$\mathcal{A}\mathcal{B}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}]=\mathcal{A}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}-\mu_{\alpha\bullet\gamma\ldots\varpi}]=[\mu_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi}-\mu_{\alpha\bullet\gamma\ldots\varpi}-\mu_{\bullet\beta\gamma\ldots\varpi}+\mu_{\bullet\bullet\gamma\ldots\varpi}].$$

3° Plus généralement *interaction d'ordre* $(K-1)$ relative à $K(\leq P)$ facteurs $A$, $B$, ..., $K$, le vecteur défini par $\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{C}\ldots\mathcal{K}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varkappa\ldots\varpi}]$ où les matrices d'effets peuvent *être appliquées dans un ordre quelconque*.

Si ce vecteur est nul, nous conviendrons de dire que l'interaction entre ces K facteurs est *strictement* nulle.

A chaque interaction au *sens strict* entre K facteurs, nous ferons correspondre le vecteur appelé, par opposition, *interaction moyenne*, obtenu en substituant des *points* aux indices relatifs à chacun des $(P-K)$ facteurs qui n'interviennent pas dans la définition de l'interaction ; ce qui revient à faire le produit du vecteur interaction (au sens strict) par les matrices des moyennes relatives aux $P-K$ facteurs restants.

Il correspondra par exemple à $\mathcal{A}\mathcal{B}[\mu_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi}]$ l'interaction moyenne

$$\mathcal{A}\mathcal{B}[\mu_{\alpha\beta\bullet\bullet\ldots\bullet}]=\mathcal{A}\mathcal{B}\mathbf{CD}\ldots\mathbf{P}[\mu_{\alpha\beta\gamma\ldots\varpi}].$$

Dans la suite nous dirons qu'une interaction est nulle *en moyenne* si l'interaction moyenne correspondante est un vecteur nul.

Les tests classiques d'analyse de variance portent sur la signification des interactions moyennes alors que du point de vue expérimental, ce sont les interactions au sens strict qui jouent le rôle fondamental.

On peut passer des unes aux autres par le théorème suivant :

THÉORÈME FONDAMENTAL. — *Dans une expérimentation à* P *facteurs, la condition nécessaire et suffisante, pour qu'une interaction entre* $K(\leqq P)$ *facteurs* $ABC\ldots K$ *soit* strictement *nulle, est qu'elle soit nulle,* en moyenne *ainsi que* toutes les interactions d'ordre supérieur *où figurent à la fois ces* K *facteurs.*

La condition nécessaire est évidente : si l'interaction est strictement nulle, le produit de ce vecteur nul par un nombre quelconque de matrices d'effets et de matrices de moyennes sera nul.

La condition suffisante est vraie pour $K = P$ facteurs puisque l'interaction moyenne se confond alors avec l'interaction au sens strict.

Admettons que le théorème soit vrai pour $K + h$ facteurs avec $h > 0$ et montrons qu'il est encore vrai pour K facteurs.

Par hypothèse $\underbrace{\mathcal{A}\mathcal{B}\ldots\mathcal{K}}_{\text{K facteurs}}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varkappa\bullet\bullet\ldots\bullet}] = 0$, c'est-à-dire

$$\boxed{\mathcal{A}\mathcal{B}\ldots\mathcal{K}\mathbf{LM}\ldots\mathbf{P}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}] = 0} \tag{1}$$

et toutes les interactions d'ordre supérieur où figure le produit $\mathcal{A}\mathcal{B}\ldots\mathcal{K}$ sont également nulles en *moyenne*. Le théorème étant supposé vrai pour $K + h$ facteurs, ces interactions sont *strictement* nulles et l'on peut écrire en particulier

$$(\mathcal{A}\mathcal{B}\ldots\mathcal{K})\mathcal{L}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}] = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$(\mathcal{A}\mathcal{B}\ldots\mathcal{K})\mathcal{P}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}] = 0.$$

En multipliant la première de ces relations par le produit de matrice $\mathbf{M}\ldots\mathbf{P}$ et en ajoutant à la relation (1), il vient, compte tenu de $\mathcal{A} + \mathbf{A} = \mathbf{I}_n$,

$$\mathcal{A}\mathcal{B}\ldots\mathcal{K}\mathbf{M}\ldots\mathbf{P}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}] = 0.$$

En multipliant de façon similaire les relations suivantes par $(\mathbf{N}\ldots\mathbf{P})$, ..., $\mathbf{P}$ et $\mathbf{I}_n$, il vient par addition

$$\boxed{\mathcal{A}\mathcal{B}\ldots\mathcal{K}[\mu_{\alpha\beta\ldots\varpi}] = 0.}$$

C. Q. F. D.

(*) Séance du 20 mai 1957.

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Sur la détermination du nuage des vitesses spatiales à partir des vitesses radiales; étude des grandes vitesses.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. Georges Darmois.

Considérons la projection sur le plan galactique du nuage des vitesses d'un groupe d'étoiles proches du Soleil, situées dans le plan galactique. Nous établissons une formule permettant le calcul du nombre de vitesses spatiales plus grandes qu'une limite arbitraire, lorsqu'on connaît la distribution des vitesses radiales des étoiles du groupe.

1. *Position du problème.* — Considérons un groupe de N étoiles proches du Soleil, situées dans le plan galactique. Soient $(x, y)$ les coordonnées du point de vitesse d'une étoile, en projection sur le plan galactique, par rapport à un système d'axes rectangulaires ayant pour origine le point de vitesse du Soleil. Soit $V=\sqrt{x^2+y^2}$ la vitesse spatiale et $[R=x\cos\alpha+y\sin\alpha]$ la vitesse radiale d'une étoile de longitude $\alpha$. Les catalogues de vitesses radiales nous donnent les distributions $g(R;\alpha)$ des étoiles de vitesse radiale R, de longitude $\alpha$. Il s'agit d'en déduire le nombre $Q(\rho)$ des étoiles dont la vitesse spatiale V est supérieure à un nombre arbitraire $\rho$.

2. *La solution d'Ambarzumian* [1]. — Soit $\omega(\rho)$ la fonction

$$\omega(\rho)=\frac{1}{2\pi\rho}\left(-\frac{dQ}{d\rho}\right).$$

Soit $G(R)$ la moyenne par rapport à $\alpha$ des distributions observables $g(R;\alpha)$ :

$$G(R)=\int_0^{2\pi} g(R;\alpha)\,d\alpha.$$

Ambarzumian établit la formule

$$G(R)=\int_{-\infty}^{+\infty}\omega\left(\sqrt{R^2+v^2}\right)dv. \tag{1}$$

Connaissant $G(R)$ on en déduit théoriquement $\omega(\rho)$, et par intégration $Q(\rho)$.

Nous nous proposons d'établir la formule d'Ambarzumian par une autre méthode qui nous donnera directement la relation entre $Q(\rho)$ et $G(R)$.

3. *Rappel des hypothèses.* — On suppose que la distribution des vitesses est indépendante de la longitude, et que la distribution des positions est uniforme en longitude. La fonction de répartition du groupe d'étoiles considéré est donc de la forme

$$F(x, y, \alpha)\,dx\,dy\,d\alpha=f(x, y)\,dx\,dy\,N\frac{d\alpha}{2\pi}. \tag{2}$$

Soient R la vitesse radiale, T la vitesse tangentielle d'une étoile de longitude $\alpha$. On a

$$x=R\cos\alpha-T\sin\alpha,\qquad y=R\sin\alpha+T\cos\alpha.$$

Désignons par $\bar{x}$, $\bar{y}$ ces deux fonctions, substituons dans (2), nous obtenons la distribution des composantes R, T des étoiles de longitude $\alpha$; intégrons en $\alpha$, nous obtenons la distribution des composantes R, T des étoiles du groupe, quel que soit $\alpha$ :

$$\Phi(R, T)=\frac{N}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(\bar{x}, \bar{y})\,d\alpha, \tag{3}$$

4. *Propriété de la distribution* $\Phi(R, T)$. — Le changement de variables

$$R = V\cos u \quad \text{donne} \quad \bar{x} = V\cos(\alpha + u),$$
$$T = V\sin u \quad \text{donne} \quad \bar{y} = V\sin(\alpha + u);$$

l'intégration du second membre de (3) fait disparaître $u$, d'où ce résultat : la distribution $\Phi$ dépend de R, T par l'intermédiaire de la seule fonction $V^2 = R^2 + T^2$.

Nous poserons

$$\Phi(R, T) = \varphi(R^2 + T^2).$$

Cette propriété a de nombreuses conséquences :

*a*. Soit $G(R) = g(R^2)$ la distribution (symétrique) des vitesses radiales des étoiles du groupe, quelle que soit leur longitude $\alpha$,

$$(4) \qquad g(R^2) = 2\int_0^\infty \varphi(R^2 + T^2)\, dT,$$

ceci est la relation d'Ambarzumian (1), avec des notations différentes.

*b*. L'équation (4) est identique à l'équation de Jeans des systèmes d'étoiles « bien mélangées ». Nous avons étudié cette équation (2) et démontré en particulier la propriété suivante : les moments de la distribution $\Phi(\rho^2)$ sont proportionnels aux moments de la distribution $g(R^2)$; les coefficients de proportionnalité sont des constantes numériques connues.

*c*. Établissons la formule donnant le nombre d'étoiles $Q(\rho)$ dont la vitesse V est supérieure à $\rho$; c'est l'intégrale de $\varphi(V^2)\,dR\,dT$ à l'extérieur du cercle $R^2 + T^2 = \rho^2$, donc

$$Q(\rho) = 2\pi\int_\rho^\infty \varphi(V^2)\, V\, dV.$$

D'autre part calculons

$$I = 2\int_0^\infty g(R^2 + \rho^2)\, dR.$$

D'après (4) c'est l'intégrale double étendue à tout le plan de la répartition

$$\varphi(\rho^2 + R^2 + T^2)\, dR\, dT,$$

le changement de variables

$$R = \sqrt{V^2 - \rho^2}\cos\theta, \qquad T = \sqrt{V^2 - \rho^2}\sin\theta$$

transforme cette intégrale double en

$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_\rho^\infty \varphi(V^2)\, V\, dV = Q(\rho),$$

d'où la formule annoncée :

$$(5) \qquad Q(\rho) = 2\int_0^\infty g(R^2 + \rho^2)\, d\rho.$$

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) *Monthly Notices*, 96, 1936, p. 172.

(2) *Thèse* (*Bull. Astron.*, 21, fasc. 1, 1957).

AÉRODYNAMIQUE. — *Aile symétrique à portance nulle et de volume donné réalisant le minimum de traînée en écoulement supersonique.* Note (*) de M. **Paul Germain**, présentée par M. Maurice Roy.

Une théorie analogue à celle proposée précédemment pour les ailes portantes (1) peut être développée dans le cas d'une aile épaisse à portance nulle. La condition de « fermeture » de l'aile conduit cependant à des résultats plus compliqués donnés ici dans le cas où le volume est imposé. Toutefois, le cas où la forme en plan donnée présente un axe de symétrie normal au vent peut être traité complètement.

1. L'étude est faite dans le cadre de l'approximation linéaire. La vitesse à l'infini est dirigée suivant l'axe des $x_1$; la forme en plan donnée est une région (A) du plan $x_3 = 0$. On désigne par $\varphi$ le potentiel de perturbation; $u$ et $w$ les composantes suivant $Ox_1$ et $Ox_3$ de la vitesse de perturbation. Si M est le nombre de Mach $\varphi$ est la solution de

$$L(\varphi) = \beta^2 \varphi_{x_1x_1} - \varphi_{x_2x_2} - \varphi_{x_3x_3} = 0, \qquad \beta^2 = M^2 - 1,$$

nulle à l'infini amont, telle que $w = \varphi_{x_3}$ s'annule dans le plan $x_3 = 0$ sauf sur (A) où il prend des valeurs données. Soit V le volume donné de l'aile, qui, on le suppose, satisfait à la condition de fermeture. Ces valeurs données sont donc telles que

$$V + 2\iint_{(A)} w[x_1 + h(x_2)]\, dx_1\, dx_2 = 0 \qquad (1)$$

quelle que soit la fonction continue $h(x_2)$ donnée.

2. L'écoulement transposé associé à une aile symétrique donnée est défini comme l'écoulement autour de l'aile (A*) définie par $w^* = -w(-x_1, -x_2)$; on note $\varphi^*$ le potentiel des vitesses. L'écoulement combiné est défini par $\tilde{\varphi} = \varphi + \varphi^*(-x_1, -x_2, x_3)$; naturellement $\tilde{w} = 0$. Or il est aisé de caractériser à partir de cet écoulement combiné, l'aile vérifiant la condition (1) réalisant le minimum de traînée; on sait en effet (2) que, pour cette aile optimum, la pression combinée est telle que

$$u = \lambda x_1 + k_1(x_2),$$

$\lambda$ étant un coefficient numérique, $k_1$ une fonction *a priori* arbitraire de $x_2$. On peut en déduire la forme de $\tilde{\varphi}$ pour l'aile optimum dans le domaine fermé $(\mathcal{D})$ limité par le plan $x_3 = 0$, la surface caractéristique $S_+$, enveloppe des cônes de Mach directs ayant leur sommet sur le bord d'attaque et la surface $S_-$, d'équation $x_1 = f(x_2, x_3)$, définie comme $S_+$ à partir du bord de fuite et des cônes

de Mach rétrogrades. On peut montrer facilement en effet que $\tilde{\varphi}$ est de la forme

$$\tilde{\varphi} = \lambda \left[ \frac{1}{2} (x_1^2 + \beta^2 x_3^2) - G(x_2, x_3) \right] + x_1 K_1(x_2, x_3) - K_2(x_2, x_3), \tag{2}$$

où G, $K_1$, $K_2$ sont des fonctions harmoniques de $x_2$ et $x_3$ dans le domaine $(\Delta)$ — projection sur $x_1 = 0$ de $(\mathcal{D})$, limité par un segment AB et un arc de courbe (C) — satisfaisant aux conditions suivantes :

$$\begin{cases} \text{sur (C)}: & 2G = f^2 + \beta^2 x_3^2, \quad K_2 = f K_1; \\ \text{sur AB}: & G_{x_3} = (K_1)_{x_3} = (K_2)_{x_3} = 0. \end{cases} \tag{3}$$

En effet $\Phi = \tilde{\varphi}(f, x_2, x_3)$ est évidemment nul sur (C) et $\tilde{\varphi}_{x_3}$ nul sur $x_3 = 0$. La fonction G est donc bien déterminée ; il n'en est pas de même des fonctions $K_1$ et $K_2$ ni de la constante $\lambda$. La détermination complète de $\tilde{\varphi}$ ne peut se faire qu'en écrivant la condition (1).

3. Pour traduire la condition (1), nous utilisons la formule de Ward :

$$-\iint_{(\Delta)} (u_1 w_2 + u_2 w_1)\, dx_1\, dx_2 = \iint_{(\Delta)} \{ (\Phi_1)_{x_2} (\Phi_2)_{x_2} + (\Phi_1)_{x_3} (\Phi_2)_{x_3} \}\, dx_2\, dx_3 = (\Phi_1, \Phi_2) \tag{4}$$

dans laquelle $\varphi_1$, $u_1$, $w_1$ est un écoulement direct ; $\varphi_2$, $u_2$, $w_2$ une solution quelconque de l'équation $L(\varphi) = 0$, $\Phi_1$ et $\Phi_2$ les valeurs de $\varphi_1$ et $\varphi_2$ sur $S_-$.

Comme solution $\varphi_1$ nous prenons l'écoulement optimum étudié et pour $\varphi_2$ la solution

$$\varphi_2 = \frac{1}{2} (x_1^2 + \beta^2 x_3^2) + x_1 H_1(x_2, x_3) + H_2(x_2, x_3),$$

où $H_1$ et $H_2$ désignent des fonctions harmoniques de $x_2$ et $x_3$ dans $(\Delta)$, soumises aux seules conditions $(H_1)_{x_3} = (H_2)_{x_3} = 0$ sur AB. L'application de (4), compte tenu de (1), montre que l'on doit avoir

$$V = (\Phi, f^2 + \beta^2 x_3^2) + 2(\Phi, f H_1) + 2(\Phi, H_2),$$

ce qui ne peut être réalisé, vu l'arbitraire restant dans la définition de $H_1$ et $H_2$ que si

$$(\Phi, H_2) = 0, \qquad (\Phi, f H_1) = 0, \qquad (\Phi, f^2 + \beta^2 x_3^2) = V. \tag{5}$$

La première condition (5) est automatiquement satisfaite. La deuxième peut se traiter comme suit [la dérivée normale extérieure de $\Phi$ est notée $(\Phi)_n$]

$$(\Phi, f H_1) = -\iint_{\Delta} f H_1\, \Delta\Phi\, dx_2\, dx_3 + \int_{AB+(C)} f H_1 (\Phi)_n\, ds = 0. \tag{6}$$

Soit $\chi_1$ une fonction auxiliaire définie dans $(\Delta)$ à partir de $\Phi$ par

$$\Delta\chi_1 = f\Delta\Phi, \qquad \text{sur (C)}: \quad \chi_1 = 0, \qquad \text{sur AB}: \quad (\chi_1)_n = f(\Phi)_n;$$

on vérifie aisément par application de la formule de Green que (6) se réduit à

$$\int_{(C)} H_1 [f(\Phi)_n - (\chi_1)_n]\, ds = 0$$

et comme les valeurs de $H_1$ sur (C) sont arbitraires, (6) est satisfait si et seulement si $f(\Phi)_n - (\chi_1)_n = 0$. C'est cette dernière condition qui permet la détermination de $K_1$ et $K_2$. Il est commode de poser

$$\chi_1 = \frac{1}{3}\lambda f^3 + \frac{1}{2} f^2 K_1 - \beta^2 \chi_2$$

si bien que les fonctions inconnues, $\chi_2$, $K_1$, $K_2$ satisfont aux équations et conditions aux limites suivantes :

$$(7) \qquad \Delta\chi_2 = K_1, \qquad \Delta K_1 = \Delta K_2 = 0; \qquad \text{sur AB : } (\chi_2)_n = (K_1)_n = (K_2)_n = 0$$

$$\text{sur (C) : } \quad \beta^2 \chi_2 = \frac{1}{2} f^2 K_1 + \frac{\lambda}{3} f^3, \qquad K_2 - f K_1 = 0,$$

$$\beta^2 (\chi_2)_n - \frac{1}{2} f^2 (K_1)_n - f (K_2)_n + \lambda f [\beta^2 x_3 (x_3)_n - (G)_n] = 0.$$

Ces équations et conditions permettent en principe la détermination de $\chi_2$, $K_1$, $K_2$. La difficulté vient de ce que chaque condition sur (C) fait intervenir au moins deux fonctions inconnues; nous ne discuterons pas ici la résolution de ce système dans le cas général; on notera incidemment que $f$ n'intervient que par ses valeurs sur (C). Enfin ce problème résolu, la détermination de $\lambda$ se fait sans difficulté en écrivant la dernière condition (5); cette valeur de $\lambda$ est directement liée au coefficient de traînée de l'aile optimum étudiée :

$$SC_x = -2 \int_A \tilde{u} w \, dx_1 \, dx_2 = \lambda V.$$

4. Un cas particulier extrêmement simple est celui où la forme en plan présente un axe de symétrie normal au vent. On peut alors faire $f = 0$ dans les équations (7), si bien que les fonctions inconnues $\chi_2$, $K_1$, $K_2$ sont identiquement nulles. Appliquons au cas où la forme en plan est une ellipse, notons $\varepsilon$ la pente moyenne de l'aile et posons

$$x_1 = a\xi_1 = a \cos\omega, \qquad \beta x_2 = a\xi_2 = \beta b \sin\omega;$$
$$\beta x_3 = a\xi_3, \qquad a \operatorname{tg} \omega_0 = \beta b, \qquad V = \pi a^2 b \varepsilon.$$

Dans ($\Delta$) le contour (C) est la demi-ellipse $\cos^2\omega_0 \, \xi_2^2 + \xi_3^2 = 1$. On trouve aisément

$$G = a^2 g = a^2 [(\xi_3^2 - \xi_2^2) \cos^2\omega_0 + 1] \{2(1 + \cos^2\omega_0)\}^{-1},$$
$$\pi a^4 \lambda = 4 V \cos\omega_0 (1 + \cos^2\omega_0)$$

et

$$\beta C_x = 4 \varepsilon^2 \sin\omega_0 (1 + \cos^2\omega_0).$$

Conformément au résultat [3] donné par R. T. Jones, c'est bien le $C_x$ obtenu si le profil de l'aile est un losange de pente $\varepsilon$.

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1135.

(2) R. T. JONES, *J. Aeron. Sc.*, 18, n° 2, 1951.

(3) *J. Aéron. Sc.*, 19, n° 12, 1952.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'écoulement laminaire d'un liquide électriquement conducteur soumis à l'action d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Écoulement laminaire en conduite rectiligne d'un liquide conducteur soumis à un champ magnétique transversal. Paramètre caractéristique de l'écoulement. Analyse des pertes dans un cas particulier.

Considérons l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux et électriquement conducteur dans une conduite rectiligne de section uniforme, un champ magnétique uniforme d'origine extérieure étant exercé normalement à l'axe de la conduite.

Si l'on pose que le gradient longitudinal de pression $p/l$ ne dépend que de la vitesse moyenne V dans la section droite, d'une dimension linéaire $a$ caractéristique de celle-ci, de la viscosité absolue $\eta$ du liquide, de sa conductivité électrique $\sigma$ et de sa perméabilité magnétique $\mu$, des considérations dimensionnelles établissent aisément l'expression suivante de ce gradient, exprimé en hauteur de liquide par unité de longueur du tube ($\rho$ étant la masse volumique du liquide) :

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{J} = \frac{1}{\rho g}\frac{p}{l} = \frac{\mathrm{V}\eta}{\rho g a^2} f(\mathrm{M}), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{M} = \mu \mathrm{H} a \left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^{\frac{1}{2}},$$

le terme adimensionnel M ainsi mis en évidence devant constituer le paramètre caractéristique de tels phénomènes.

Effectivement, pour un écoulement entre plaques parallèles très larges écartées de $2a$, H étant normal aux plaques, on peut établir (¹) les expressions suivantes concernant la vitesse locale $v$ en un point d'abscisse transversale $x$ ($ox$ étant normal aux plaques et l'origine $o$ à mi-distance des plaques) et pour la vitesse moyenne V :

$$v = \frac{\mathrm{C}a^2}{\mathrm{M}}\,\frac{e^{\mathrm{M}} + e^{-\mathrm{M}}}{e^{\mathrm{M}} - e^{-\mathrm{M}}}\left(1 - \frac{e^{\mathrm{M}s} + e^{-\mathrm{M}s}}{e^{\mathrm{M}} + e^{-\mathrm{M}}}\right),$$

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{V} = \frac{\mathrm{C}a^2}{\mathrm{M}^2}\,\frac{1 - \dfrac{\mathrm{th\,M}}{\mathrm{M}}}{\dfrac{\mathrm{th\,M}}{\mathrm{M}}},$$

avec

$$\mathrm{C} = \frac{p}{\eta l}, \qquad s = \frac{x}{a}, \qquad -1 \leq s \leq +1.$$

La relation (2) est bien de la forme (1). Ces expressions deviennent, pour $\mathrm{M} = 0$ (ou $\mathrm{H} = 0$) :

$$\text{(3)} \qquad v = \frac{\mathrm{C}}{2}(a^2 - x^2), \qquad \mathrm{V} = \frac{\mathrm{C}}{3}a^2.$$

La puissance volumique dissipée étant ici de la forme $P_t = Vp/l$, il est possible de comparer, pour un même débit, et à partir des relations (2) et (3), la puissance dissipée lorsque $M = 0$ (indice 1) et la puissance correspondante pour $M \neq 0$ (indice 2) en formant par exemple le rapport

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{P_{t2}}{P_{t1}} = \frac{M^2}{3}\,\frac{\dfrac{\operatorname{th} M}{M}}{1 - \dfrac{\operatorname{th} M}{M}}.$$

Ce rapport est toujours supérieur à l'unité et croît avec M. A débit égal, la puissance dissipée est donc toujours plus grande avec champ magnétique que sans champ magnétique (tout au moins en régime laminaire).

Il est également intéressant de dresser le bilan énergétique de l'écoulement en décomposant cette puissance volumique dissipée en deux termes, $P_\eta$ et $P_e$, correspondant respectivement à l'effet de viscosité et à l'effet Joule :

$$P_\eta = \frac{\eta}{2a}\int\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 dx = \frac{\eta C^2 a^2}{2}\left[\frac{1}{M}\,\frac{e^M + e^{-M}}{e^M - e^{-M}} - \frac{4}{(e^M - e^{-M})^2}\right]$$
$$= \frac{\eta V^2 M^2}{2a^2}\,\frac{M(e^{2M} - e^{-2M}) - 4M^2}{[M(e^M + e^{-M}) - (e^M - e^{-M})]^2},$$

$$P_e = \frac{\mu^2 H^2 \sigma}{2a}\int v(v - V)\,dx = \frac{\eta C^2 a^2}{2}\left[\frac{1}{M}\,\frac{e^M + e^{-M}}{e^M - e^{-M}} + \frac{4}{(e^M - e^{-M})^2} - \frac{2}{M^2}\right]$$
$$= \frac{\eta V^2 M^2}{2a^2}\,\frac{M(e^{2M} - e^{-2M}) + 4M^2 - 2(e^M - e^{-M})^2}{[M(e^M + e^{-M}) - (e^M - e^{-M})]^2}.$$

Le rapport $P_e/P_\eta$ est indépendant de V et ne dépend que de M. Il est toujours inférieur à 1, mais, se confondant rapidement avec $1 - 2/M$, il tend vers l'unité lorsque M croît.

On aurait par exemple pour le mercure $[\sigma = 10^4\,(\Omega.\text{cm})^{-1},\ \eta = 0{,}016\ \text{c.g.s.}]$ et avec $a = 1$ mm :

pour $H = 1\,000$ Oe, $M = 2{,}5$ et $\dfrac{P_e}{P_\eta} = 0{,}29$,

pour $H = 10\,000$ Oe, $M = 25$ et $\dfrac{P_e}{P_\eta} = 0{,}92$.

(*) Séance du 13 mai 1957.

(1) J. Hartmann, *Hg-Dynamics I*, *Mathematisk-fysike Meddelelser*, 15, 6, 1937.

TECHNIQUE AÉRONAUTIQUE. — *Calcul des éléments optimum pour les ensembles électriques d'aviation*. Note (*) de M. **Jean Bertrais**, présentée par M. Camille Gutton.

Pour réduire le poids des matériels électriques ou radioélectriques on peut être amené à faire des sacrifices sur le rendement. On augmente alors la demande d'énergie à la source, et par suite le poids de celle-ci. Pour savoir si,

en définitive, un gain a été obtenu, il faut calculer le poids global de l'ensemble : source plus matériel. Ce poids est appelé poids généralisé [1]. C'est le nouveau critère qui permet de fixer les limites ultimes de la « miniaturisation ».

Pour des éléments dissipatifs, la réduction des dimensions, même sans diminution corrélative du rendement entraîne une élévation de la température de fonctionnement. Il peut en résulter des servitudes de refroidissement qui se traduisent par un poids supplémentaire du matériel proprement dit ou des organes annexes, dont il faut tenir compte dans l'expression du poids généralisé.

Le poids généralisé est la somme, du poids propre du matériel, et du poids de la source d'énergie et des dispositifs de refroidissement nécessaires pour en assurer le fonctionnement. C'est le matériel de poids généralisé minimum qui donne à l'avion ou à l'engin la charge la plus légère.

*Expression du poids généralisé.* — Soit un matériel de poids $P'$, qui fournit la puissance utile $W'$ avec un rendement $r$. Supposons que la source fournit une puissance $W$ pour un poids total $P$, ce poids comprend celui du générateur, des accessoires, du câblage et le poids équivalent à l'énergie pour fournir cette puissance. On admettra en première approximation que

$$P = GW, \tag{1}$$

$P$ et $W$ étant exprimés en grammes et en watts, $G$ est le coefficient d'équivalence en grammes par watt. Il est constant pour un cas donné.

Le matériel prélève à la source la puissance $W'/r$, qui correspond au poids $GW'/r$.

Le poids total de l'ensemble et de la source est

$$P_t = P' + G\frac{W'}{r} \tag{2}$$

ou encore

$$P_t = P' + GW' + GW'\left(\frac{1-r}{r}\right) = P' + GW' + G.\text{pertes},$$

puisque le terme $W'(1-r)/r$ représente les pertes dans le matériel.

Pour une fonction déterminée, la puissance utile $W'$ est constante. Il suffit donc de rendre minimum l'expression :

$$P = P' + GW'\left(\frac{1-r}{r}\right) = \text{poids propre} + \text{poids équivalent aux pertes}. \tag{3}$$

C'est l'expression (3) que l'on appelle le poids généralisé.

Si le matériel doit être refroidi et qu'il faille un poids $P''$ du dispositif de refroidissement pour évacuer une puissance $W''$, on admettra également que $P'' = FW''$, où $F$ est le coefficient d'équivalence pour la puissance enlevée. $F$ est fonction, du mode de refroidissement, du temps, de la différence de température entre les sources chaude et froide, du poids propre de l'appareil

de refroidissement et de ses accessoires ainsi que du poids équivalant à la puissance nécessaire à son fonctionnement.

La puissance à évacuer étant en général égale aux pertes dans l'élément, le poids généralisé du matériel compte tenu du refroidissement s'écrit

$$(4) \qquad P_g = P' + (G + F) W' \left( \frac{1 - r}{r} \right) = P' + (G + F) \text{ (pertes)}.$$

Cette expression permet de comparer entre eux divers matériels et de choisir celui qui a le poids généralisé minimum.

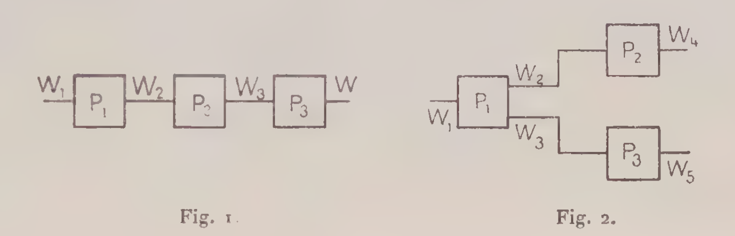



Fig. 1. Fig. 2.

Calcul du poids généralisé. — Théorème. — *Le poids généralisé d'un ensemble est égal à la somme des poids généralisés des éléments mis en cascade ou en parallèle.*

Pour le montrer considérons un ensemble composé de trois éléments en cascade, de poids réels $P_1$, $P_2$, $P_3$ et recevant les puissances $W_1$, $W_2$, $W_3$ et fournissant la puissance W.

Le coefficient d'équivalence étant $(G + F)$ on a en appliquant la relation (4), d'une part à l'ensemble et d'autre part à chaque élément :

$$(5) \qquad P_g = P_1 + P_2 + P_3 + (G + F)(W_1 - W), \qquad P_{g1} = P_1 + (G + F)(W_1 - W_2)$$

et ainsi de suite, ce qui donne bien

$$(6) \qquad P_g = P_{g1} + P_{g2} + P_{g3}.$$

Ce résultat se généralise à un nombre quelconque d'éléments. Il est également valable pour le montage représenté figure 2.

Méthode de calcul d'un élément de poids généralisé minimum. — *Cas du refroidissement forcé.* — 1° Ayant choisi la forme et le principe de fonctionnement de l'élément on calcule, le poids réel P′, les pertes W en fonction des diverses variables $x_i$ et le poids équivalent de la source; GW et du refroidissement FW. Le poids généralisé est donné par (4).

2° On résout le système d'équations $\partial P_g / \partial x_i = 0$ en tenant compte des diverses relations d'origine physique. Les variables $x_i$ sont alors déterminées en fonction des divers paramètres.

3° La température de fonctionnement est traitée comme les autres variables, la température ambiante étant un paramètre.

4° On peut alors calculer les expressions donnant les poids réel et généralisé en fonction des divers paramètres. L'élément est ainsi complètement déterminé.

*Cas du refroidissement naturel.* — 1° On calcule l'expression du poids réel et des pertes. On ne tient pas compte du poids du refroidissement. Le poids généralisé est donné par l'expression (3).

2° On résout le système des équations $\partial P_g/\partial x_i = 0$. On obtient ainsi les valeurs des variables en fonction des paramètres, et au moins une des variables est fonction de la température.

3° La température de fonctionnement T n'a pas été définie. Pour la fixer, on écrit que la puissance dissipée à l'intérieur de l'élément est égale à la puissance perdue par convection, conduction et rayonnement. On obtient ainsi T en fonction de la température ambiante $T_0$ et d'une variable $x$. Soit $T = f(x, T_0)$ la relation obtenue (*fig.* 3). Elle peut également être obtenue expérimentalement.

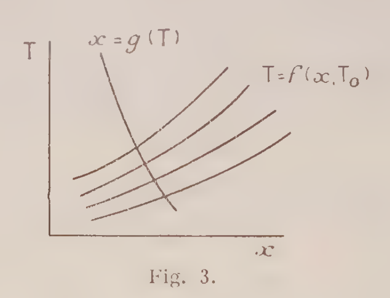


Fig. 3.

Par ailleurs en (2), on a obtenu la valeur optimum de la variable $x$ en fonction de T par une expression de la forme $x = g(T)$ (*fig.* 3).

Pour $T_0$ donné, le point de fonctionnement correspondant au poids généralisé minimum est donné par le point d'intersection des deux courbes. L'élément est ainsi complètement déterminé.

Des exemples d'application de ces méthodes seront donnés ultérieurement.

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) La notion de poids généralisé a été introduite pour la première fois par M. de Coligny.

RELATIVITÉ. — *Emploi de la transformation de Lorentz pour des vitesses relatives de référentiels supérieures à c.* Note (*) de M. **Henri Arzeliès**, transmise par M. Jean Cabannes.

J'ai signalé, dans l'Appendice I de ma Cinématique (1), la possibilité d'utiliser la transformation de Lorentz pour $v > c$, contrairement à l'opinion souvent exprimée. Voici deux applications de cette idée.

*Mouvement d'un point chargé dans un champ électrique* $\vec{E}_1$ *et un champ d'induction* $\vec{\mathcal{B}}_1$ *perpendiculaires.* — Soient $\vec{E}_1$ et $\vec{\mathcal{B}}_1$ les champs dans un système $K_1$. Il est possible de trouver un référentiel $K_2$ où n'existe plus qu'un seul des deux champs :

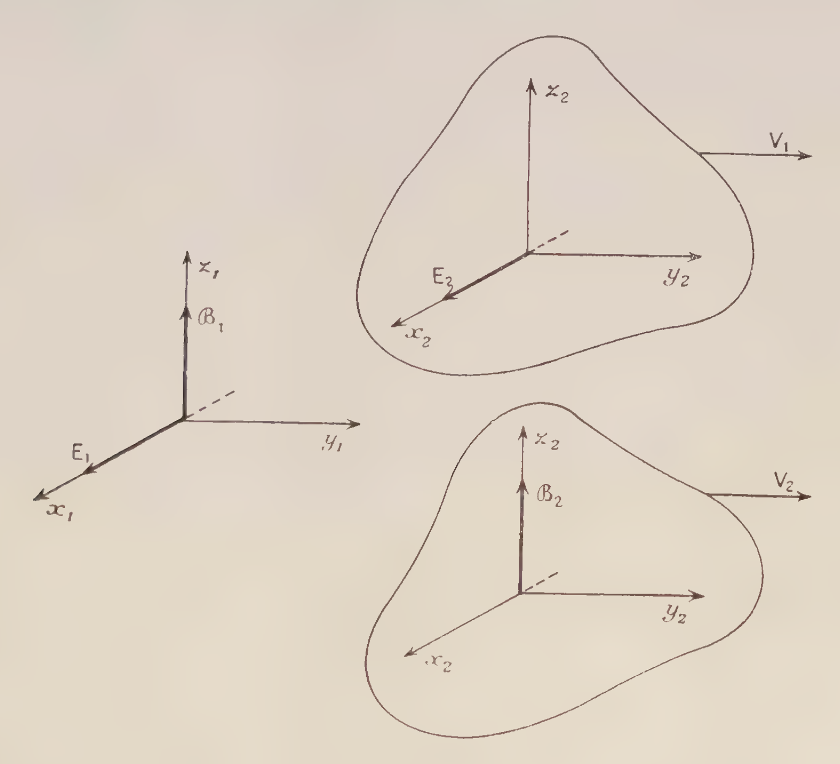
$$\text{le champ } \vec{E}_2 \text{ si } \quad \mathcal{B}_1 < \frac{E_1}{c};$$

$$\text{le champ } \vec{\mathcal{B}}_2 \text{ si } \quad \mathcal{B}_1 > \frac{E_1}{c};$$

avec respectivement (*fig.* 1)

$$v_1 = c^2 \frac{\mathcal{B}_1}{E_1}, \qquad v_2 = \frac{E_1}{\mathcal{B}_1}.$$

Pour avoir le mouvement dans $K_1$, on peut donc utiliser les résultats relatifs à un champ $\vec{E}_2$ uniforme (la trajectoire est une chaînette) où à un champ $\vec{\mathcal{B}}_2$ uniforme (la trajectoire est une hélice) et transformer dans $K_1$. Je donne de plus amples détails dans ma Dynamique relativiste (²).




Suivant les valeurs de $E_1$ et $\mathcal{B}_1$, avec les idées usuelles sur la transformation de Lorentz, nous devons partir de l'un ou l'autre de ces deux cas.

Admettons par contre la possibilité de transformations avec $v > c$.

Nous pouvons alors partir par exemple d'un champ $E_2$ dans $K_2$ et utiliser

uniquement la vitesse $v_1$ ; nous obtenons dans $K_1$ les deux types de solutions, suivant que $v_1 > c$ ou $v_1 < c$.

L'imaginarisation de certaines grandeurs, au passage d'un système à l'autre, ne gêne nullement.

*Remarque.* — Le cas général ($\vec{\mathcal{B}}_1$ et $\vec{E}_1$ faisant un angle quelconque) se traite de façon analogue.

*Relations avec la notion d'antiparticule.* — Soit une particule de masse propre $m_0$. Si nous prenons une vitesse $v > c$, nous avons pour la masse $m$, l'énergie W, l'impulsion $p$ et l'intervalle de temps.

$$m = -\frac{im_0}{\sqrt{\beta^2 - 1}}, \qquad W = -\frac{im_0 c^2}{\sqrt{\beta^2 - 1}};$$

$$p = -\frac{im_0 v}{\sqrt{\beta^2 - 1}}, \qquad dt = -\frac{i\,dt_0}{\sqrt{\beta^2 - 1}}.$$

Nous obtenons donc, à l'imaginarisation près, une masse négative, une impulsion dirigée en sens inverse de la vitesse, des intervalles $dt$ et $dt_0$ de signes contraires. La valeur absolue de la masse diminue quand $v$ augmente; une mesure donnant le produit $mv$ peut donc être interprétée, au-delà de $c$, avec de très grandes vitesses et de faibles masses.

Des particularités intéressantes apparaissent également si l'on calcule le champ électromagnétique d'une charge en mouvement par transformation de son champ électrique au repos, avec $v > c$.

Contrairement à certaines affirmations de A. Sommerfeld et de von Laue, on passe de façon continue de la topographie du champ pour $v < c$ à la topographie pour $v > c$.

En l'absence de données expérimentales je ne veux rien conclure de ces analogies. Mais il est tentant de penser que le voisinage de la vitesse $c$ pourrait être une zone singulière où la transformation de Lorentz et l'expression usuelle de la masse cesseraient d'être valables. Le « mur lumineux » serait alors l'analogue du mur sonique et sa traversée pourrait être imaginée.

(*) Séance du 13 mai 1957.

(1) *La Cinématique relativiste*, Gauthier-Villars, 1955.

(2) *La Dynamique relativiste et ses applications*, Gauthier-Villars, (à paraître incessamment).

THERMODYNAMIQUE. — *Conductibilité thermique de l'azote entre 75 et 700° C et jusqu'à 1000 à 1600 atm.* Note de M. **Pierre Johannin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les données sur la conductibilité thermique des gaz fortement comprimés (au moins quelques centaines d'atmosphères) sont très rares : à notre

connaissance, les seules concernant l'azote, qui est avec la vapeur d'eau le gaz le plus étudié, sont celles de Stoliarov, Ipatiev et Teodorovitch [1] jusqu'à 300° C et 500 atm, celles de J. M. Lenoir et P. W. Comings [2], [3] jusqu'à 68° C et 200 atm, celles de A. Michels et A. Botzen [4], [5] jusqu'à 75° C et 2 500 atm, les résultats définitifs de F. G. Keyes [6] n'étant à notre connaissance pas encore publiés.

Stoliarov a utilisé la méthode du fil, Michels la méthode des plaques horizontales parallèles avec anneau de garde, Keyes la méthode des cylindres coaxiaux, ainsi que Lenoir et Comings dans une modification qui en fait une méthode de mesure relative. Dans tous ces cas, le chauffage est externe, c'est-à-dire que le récipient contenant le gaz sous pression (bombe) est placé dans un thermostat et sa température est la même que celle de la cellule de mesure. Les limites d'emploi de cette méthode sont imposées par la chute des caractéristiques mécaniques des alliages utilisés dans la fabrication des bombes lorsqu'on élève la température. Nous nous sommes affranchi de cette difficulté en reportant le thermostat à l'intérieur de la bombe. Le four contenant la cellule de mesure est séparé de la paroi interne de la bombe par un isolant, la chaleur transmise à travers celui-ci étant évacuée à travers les parois de la bombe par une circulation d'eau extérieure. Nous avons ainsi pu travailler normalement jusqu'à 700° C et 1600 atm, pression en aucune façon limitative. Par contre, cette méthode de chauffage interne aggrave énormément les difficultés concernant la stabilité et l'uniformité de température de la cellule de mesure. En effet, on peut évaluer à un facteur de $10^5$ à $10^6$, suivant la température, l'augmentation des transports de chaleur par convection laminaire quand on passe de la pression atmosphérique à la pression maximum de nos expériences. Un régulateur de température qui sera décrit ultérieurement a permis d'atteindre une stabilité de l'ordre de 0,01 à 400° C et 0,05 à 700° C, température à laquelle l'alimentation est voisine de la saturation et fournit plus de 4 kW.

Nous avons utilisé la méthode des cylindres coaxiaux, parce qu'elle autorise la réalisation d'un appareil suffisamment petit pour être introduit dans un récipient haute pression et qu'elle permet de séparer les fonctions de mesure de température et d'apport de chaleur, ainsi que d'obtenir des gradients faibles. Notre appareil, qui sera décrit ultérieurement en détail, consiste essentiellement en deux cylindres coaxiaux en argent ménageant une épaisseur de gaz de 0,2 mm. Quatre soudures Pt/Pt 10 % Rh dans le cylindre intérieur, en série avec quatre soudures dans le cylindre extérieur, permettent de mesurer la différence de température entre les deux cylindres. Quelques watts, constants et mesurés à $5.10^{-4}$ près, sont apportés au centre du cylindre extérieur par un enroulement de platine. Quatre autres thermocouples, le long du cylindre extérieur, permettent de mesurer

la température en différents endroits. L'uniformité de température sur la longueur du cylindre intérieur a été amenée à être de l'ordre de grandeur de la stabilité grâce à quatre enroulements auxiliaires de chauffage. La différence de température entre les deux cylindres est de 1 à 4°, la précision de la mesure est limitée par la stabilité de la température. La faible différence de température utilisée et la réduction à 0,2 mm de l'épaisseur du gaz rendent négligeable l'influence de la convection dans toute l'étendue des mesures. Ceci est vérifié en faisant des mesures avec diverses différences de température qui donnent la même valeur pour la conduction. La faible valeur de l'épaisseur, en même temps que le choix de l'argent, réduit la transmission de chaleur par radiation à une valeur nettement inférieure à 10 % de l'échange par conduction, ceci, à la température maximum. On élimine l'influence de la chaleur transmise par radiation ainsi que par conduction par les fils et supports en comparant les résultats obtenus à la même température à la pression atmosphérique et sous pression. On peut, en effet, admettre que radiation et conduction parasite ne varient pas sensiblement avec la pression. Nous obtenons ainsi la variation de la conductibilité thermique du gaz avec la pression. La valeur à la pression atmosphérique est connue par des mesures antérieures ([7]).

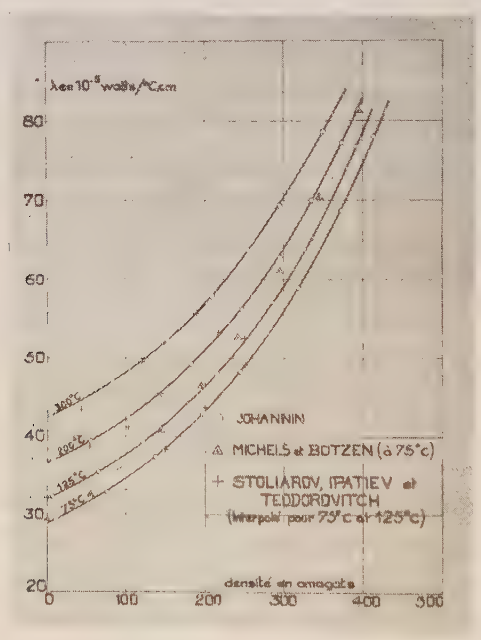



Fig. 1.

Dans la formule : $\lambda = K(W/\Delta T)$ qui relie la conductibilité thermique $\lambda$, l'énergie transmise W et la différence de température $\Delta T$, intervient la constante géométrique K de l'appareil. Étant donné la faible épaisseur

du gaz et la forme compliquée du cylindre intérieur qui a permis de ramener la surface non utile de ce dernier à moins de 1 % de sa surface totale, il n'était pas possible de déterminer mécaniquement K avec une précision suffisante. Nous en avons fait une détermination par capacité électrique, utilisant la similitude formelle existant entre champ électrique et champ de température.

Nous donnons (*fig.* 1) les résultats de nos mesures jusqu'à 300° C en fonction de la densité en amagats, ainsi que les résultats de Stoliarov et Michels. L'accord avec les résultats de Stoliarov est satisfaisant. Le désaccord avec ceux de Michels peut atteindre 8 %. Estimant la précision de nos mesures égales à 1 % dans ce domaine, le désaccord avec les résultats

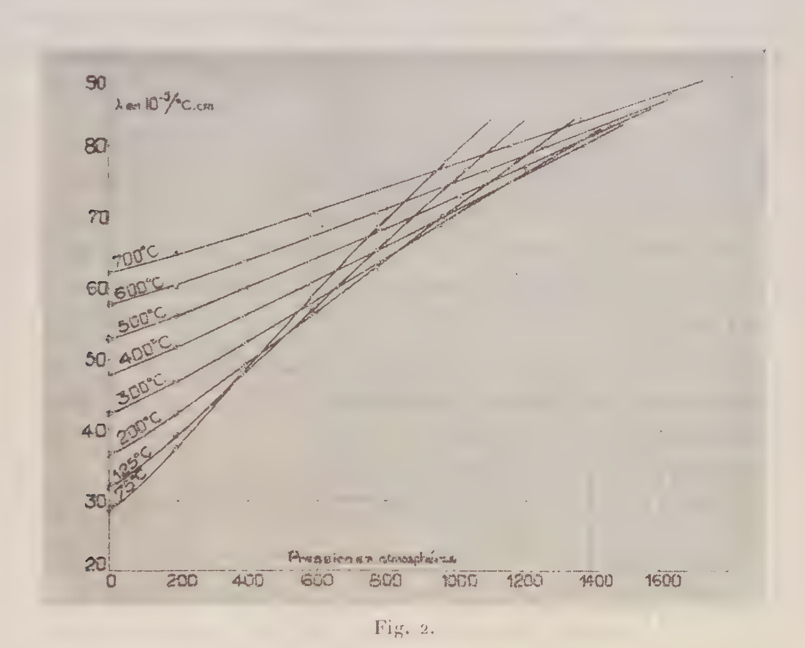



Fig. 2.

de Michels et Botzen pose un problème sérieux. Nous présentons (*fig.* 2) nos résultats jusqu'à 700° C en fonction de la pression en atmosphères. Nous estimons qu'entre 300 et 700° C, la précision décroît régulièrement de 1 à 2 % environ.

(1) *J. Fyz. Chim. U. R. S. S.*, 24, 1950, p. 167-176.
(2) *Chem. Eng. Prog.*, 47, 1951, p. 223.
(3) J. M. Lenoir, W. A. Junk et P. W. Comings, *Chem. Eng. Prog.*, 49, 1953, p. 539-542.
(4) A. Michels et A. Botzen, *Physica*, 19, 1953, p. 585-598.
(5) A. Botzen, *Thèse*, Amsterdam.
(6) *Trans. A. S. M. E.*, 1955, p. 1395.
(7) A. J. Rothman et L. A. Bromley, *Ind. Eng. Chemistry*, 1955, p. 899-906.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la structure des sulfites métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge.* Note de M^lle **Claude Rocchiccioli**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'étude par spectrographie d'absorption infrarouge d'une série de sulfites métalliques a permis d'identifier les vibrations fondamentales de ces derniers. Les ions sulfureux semblent former des pyramides et posséder la symétrie $C_{3v}$.

Nous avons étudié une série de sulfites métalliques à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge.

Nous avons essayé d'obtenir des corps très purs, non oxydés partiellement en sulfates. Pour préparer des sulfites insolubles par double décomposition entre le sulfite de sodium et un sel métallique, nous avons opéré sous atmosphère d'azote. Précipitation, filtration et lavage ont été effectués à l'abri de l'air et le sel obtenu conservé en atmosphère sèche.

Pour les sulfites obtenus par action du gaz sulfureux sur une suspension aqueuse d'oxyde ou de carbonate, on a pris certaines précautions élémentaires pour éviter l'oxydation : emploi d'eau privée d'air par ébullition, évaporation sous pression réduite, addition d'alcool servant de catalyseur négatif, etc.

Nous avons ainsi obtenu des sels exempts de sulfates, leurs spectres infrarouges ne comportant pas les bandes très caractéristiques de ces derniers (450, 610, 981 et 1100 $cm^{-1}$).

Nous avons utilisé des spectromètres Perkin-Elmer 12 C, munis de prismes de bromure de césium et de chlorure de sodium, ce qui nous a permis d'étudier la région spectrale allant de 270 $cm^{-1}$ à 1 900 $cm^{-1}$. L'oxydation étant plus lente en atmosphère sèche, on a souvent préparé les cuves dans un caisson hermétique à l'air humide. Les spectres ont été enregistrés à l'état de poudre mélangée à de la vaseline, entre lamelles de bromure de césium ou de chlorure de sodium. Le sulfite d'argent décomposant les lamelles de bromure de césium, on a enregistré son spectre entre lamelles de bromo-iodure de thallium, corps transparent dans la région utilisée.

Le diagramme de rayons X ([1]) du sulfite de sodium cristallisé fournit les renseignements suivants : il y a deux molécules de $Na_2SO_3$ dans la maille hexagonale; les groupements $SO_3$ sont semblables aux groupements $ClO_3$ des chlorates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par des pyramides triangulaires régulières, dont on connaît les distances S-O et O-O.

Il est intéressant de profiter par ailleurs des résultats donnés par les spectres de diffusion Raman. Hans Siebert ([2]) donne les nombres suivants pour les sulfites de sodium, potassium et ammonium : 465, 618, 932 et 968 $cm^{-1}$, la fréquence 932 n'ayant pas été observée jusqu'à présent. La présence de

quatre vibrations est compatible avec la structure pyramidale des sulfites et la symétrie $C_{3v}$.

Dans l'hypothèse de la symétrie $C_{3v}$, les sulfites doivent posséder quatre vibrations fondamentales, toutes actives en absorption et en diffusion : deux vibrations de déformation, $\delta_{12}$ et $\delta_3$, et deux de valence $\nu_1$ et $\nu_{23}$, $\delta_{12}$ et $\nu_{23}$ étant doubles dégénérées. Mais en fait, ce raisonnement n'est valable que pour l'ion $SO_3^{--}$ en solution où les molécules sont libres, et non pour les cristaux. Il faut alors tenir compte non seulement des vibrations des ions isolés, mais encore de celles qui peuvent provenir du couplage des molécules contenues dans la maille cristalline. Celle-ci contient deux ou plusieurs molécules. Le couplage des oscillations peut augmenter le nombre des oscillations actives, et faire disparaître les dégénérescences.

Voici quels sont les résultats obtenus. Les maxima d'absorption sont donnés en $cm^{-1}$ :

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2SO_3$... | | 493 (F) | | 626 (F) | | 972 (TF) | | 1138 (f) | 1214 (f) |
| $K_2SO_3$... | | 478 (F) | | 619 (F) | | 965 (TF) | | 1129 (f) | 1180 (f) |
| $NaKSO_3$. | | 485 (f) | 512 (f) | 616 (F) | | 972 (TF) | | | |
| $CaSO_3$... | 445 (m) | 487 (m) | 517 (m) | 649 (F) | 941 (F) | 953 (f) | 980 (F) | 1012 (f) | |
| $SrSO_3$... | | 497 (F) | 519 (F) | 640 (F) | 930 (F) | 958 (F) | | 1005 (f) | |
| $BaSO_3$... | | 493 (F) | 508 (m) | 630 (F) | 930 (F) | 951 (F) | | 981 (f) | |
| $Ag_2SO_3$.. | | 476 (f) | 494 (m) | 631 (m) | 915 (F) | 953 (F) | 998 (F) | | |
| $CdSO_3$.. | | 475 (F) | 527 (F) | 649 (F) | 892 (m) | 937 (F) | 965 (m) | 1024 (f) | |
| $PbSO_3$.. | | 472 (m) | 483 (m) | 625 (F) | 897 (F) | 969 (F) | | 1018 (f) | |
| $UO_2SO_3$.. | | 483 (m) | | 633 (F) | 827 (m) | 894 (TF) | 921 (m) | 972 (F) | 999 (m) |

On observe trois régions principales d'absorption.

La première se situe vers 480 $cm^{-1}$. Elle peut correspondre à la vibration de déformation double dégénérée $\delta_{12}$. Mais on observe souvent deux bandes d'absorption entre 480 et 500 $cm^{-1}$, dont la présence pourrait s'expliquer par un couplage des oscillations.

La deuxième, vers 630 $cm^{-1}$, correspond au mode de vibration de déformation $\delta_3$.

Les deux vibrations de valence $\nu_1$ et $\nu_{23}$ se situent dans la troisième région, allant de 930 à 1 000 $cm^{-1}$. Pour les sulfites de sodium et de potassium, ainsi que pour le sulfite mixte de sodium et potassium, on n'observe qu'une très forte bande d'absorption vers 970 $cm^{-1}$, qui peut correspondre aux deux vibrations $\nu_1$ et $\nu_{23}$, qui sont très rapprochées. Pour les autres sulfites étudiés, on observe plusieurs bandes d'absorption entre 930 et 1 000 $cm^{-1}$. La comparaison avec les spectres de diffusion Raman, qui sont faits en solution, pourrait être en faveur de l'attribution des fréquences 930 et 970 $cm^{-1}$, respectivement à $\nu_1$ et $\nu_{23}$. Mais en raison du couplage possible des oscillations, on ne peut être certain de cette attribution.

Les bandes faibles supplémentaires peuvent être considérées comme des harmoniques de la bande proche de 500 cm$^{-1}$.

On peut néanmoins conclure que les ions sulfites se présentent sous forme de pyramides, et que les fréquences fondamentales se situent dans les régions suivantes : 480, 630 et 930-1 000 cm$^{-1}$.

(1) WYCKOFF, *Crystal Structures*, I, chap. VII, p. 18.
(2) *Z. anorg. Chem.*, 275, 1954, p. 225-240.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *La distribution angulaire des électrons dans l'effet Compton.* Note (*) de M. **Radha Raman Roy**, Mme **Marie-Louise Goes** et M. **Isidore Kozlowitz**, transmise par M. Émile Henriot.

Nous avons étudié la distribution angulaire des électrons dans l'effet Compton, à l'aide d'une source de rayons $\gamma$ d'une énergie de 835 keV de $^{54}$Mn. Les résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie de Klein-Nishina.

Dans cette expérience, nous étudions la distribution angulaire des électrons dans l'effet Compton, diffusés par des rayonnements $\gamma$ monocinétiques. Les deux travaux antérieurs sur ce sujet concernaient la distribution angulaire des rayonnements $\gamma$ diffusés. Hofstadter et Mc Intyre (1), en utilisant les rayonnements $\gamma$ de 1,17 MeV et de 1,33 MeV d'une source de $^{60}$Co, et par la technique des compteurs à scintillations, obtenaient un bon accord avec la théorie de Klein et Nishina, excepté aux angles de 20° et de 15°. Les petites différences observées à ces angles pourraient être attribuées aux erreurs expérimentales. La formule de Klein-Nishina a également été vérifiée par Gierula (2) pour une énergie plus élevée ($E\gamma = 2,62$ MeV du ThC″).

Pour notre expérience, nous utilisons le rayonnement $\gamma$ du $^{54}$Mn préparé au synchrocyclotron d'Amsterdam. On sait que le $^{54}$Mn émet un seul rayonnement $\gamma$ de 835 keV. Le $^{54}$Mn se désintègre par l'émission de particules $\beta$ (3) ($< 0,1$ %) et par capture K (4).

Une chambre de Wilson entièrement automatique, de 24 cm de diamètre, et pourvue d'un champ électromagnétique est utilisée pour détecter et pour mesurer les électrons de Compton. Le radiateur d'électrons est constitué par une feuille d'aluminium de 40 μ d'épaisseur. La source de rayonnements $\gamma$ canalisés se trouve à l'extérieur de la chambre de Wilson; le déplacement de cette source est synchronisé avec les détentes de la chambre, de telle sorte qu'immédiatement avant chaque détente, elle se trouve devant un orifice aménagé dans un bloc de plomb, et conduisant à

la chambre par une fenêtre de cellophane qui se trouve devant la cible d'aluminium.

Toutes les particules β sont pratiquement éliminées du faisceau incident par le champ magnétique, avant même d'entrer à l'intérieur de la chambre. Les particules β diffusées qui entrent malgré tout dans la chambre peuvent être identifiées aisément par leurs traces avant et après avoir traversé la feuille d'aluminium.

Quelques électrons photoélectriques ont été observés et identifiés par la mesure de leur énergie.

253 traces d'électrons de Compton d'énergie comprise entre 32 et 639 keV, ont été mesurées.




La figure 1 donne la distribution angulaire des électrons de Compton, ainsi que la courbe théorique (---------) déduite de la formule de Klein-Nishina. Cette courbe théorique est tirée des graphiques de Nelms (5) après application à notre configuration expérimentale.

On voit sur la figure que nos résultats expérimentaux s'accordent avec les prévisions théoriques, dans les limites des erreurs expérimentales.

La formule de Klein-Nishina a été vérifiée également pour un petit domaine d'énergie (6). Il semble que la théorie soit valable pour les distributions angulaires des électrons photoélectriques produits par des photons de faible énergie, allant jusqu'à 2,62 MeV.

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 1269.

(2) *Acta physica Polonica*, **11**, 1951, p. 36.

(3) Kurbatov et Gideon, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 328 (A).

(4) Alvarez, *Phys. Rev.*, **54**, 1938, p. 486.

(5) *National Bureau of Standards*, Circular **542**, U. S. Department of Commerce.

(6) Jauncy et Harvey, *Phys. Rev.*, **37**, 1931, p. 698.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Concentration d'isotopes par électromigration en solution aqueuse : influence de la température sur la différence relative de mobilité des ions* $^{22}Na^+$ et $^{24}Na^+$. Note (*) de M. **André Bonnin**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La différence relative de mobilité des ions $^{22}Na^+$ et $^{24}Na^+$ en solution aqueuse est étudiée en fonction de la température par électromigration sur papier. Elle augmente de façon notable avec la température, variant de 0,003 à 1° C à 0,008 à 49° C.

L'étude des effets isotopiques de mobilité des ions en solution aqueuse est susceptible de fournir des indications sur le mécanisme de la migration et la masse effective de la particule migrante, c'est-à-dire sur l'interaction ion-solvant. La connaissance de l'influence de la température sur ces effets

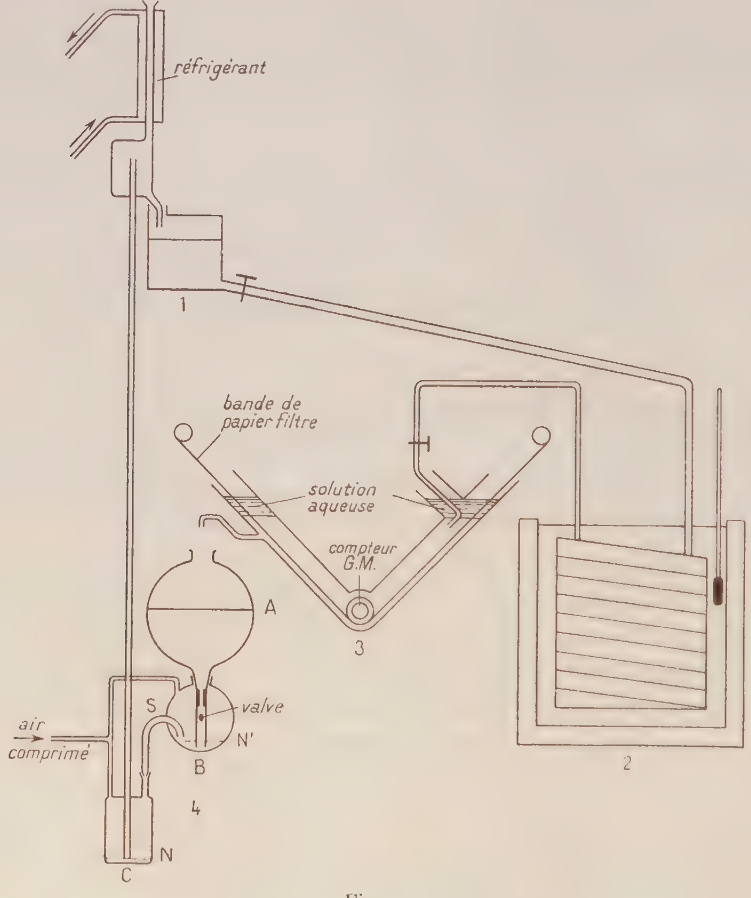



Fig. 1.

d'isotopie doit préciser ces indications. La littérature ne fournit encore aucune donnée sur ce point. Les conditions dans lesquelles E. R. Ramirez (¹)

a conduit à 40 et 80° C des expériences d'électromigration à contre-courant destinées à l'enrichissement du $^{85}Rb$ n'ont pas permis à cet auteur de conclure à ce sujet.

La présente Note relate l'étude de la différence relative de mobilité des ions $^{22}Na^+$ et $^{24}Na$ en fonction de la température, étude effectuée au moyen de la méthode d'électromigration sur papier à long parcours décrite dans une Note précédente ([2]). Les modifications nécessaires au contrôle de la température d'expérience sont réalisées dans l'appareillage représenté figure 1. Le tétrachlorure de carbone, qui maintient constante la température de la solution aqueuse de NaCl à 4/10 000$^e$ dont est imprégné le papier, s'écoule du réservoir 1 dans la cellule d'électromigration 3 par l'intermédiaire de l'échangeur de chaleur 2, serpentin de cuivre placé dans un bain à température constante. La cellule 3 est constituée par deux tubes de verre soudés sur une cavité annulaire à paroi interne mince. Un compteur Geiger-Müller cylindrique placé au centre de la cavité détecte le passage des ions radioactifs. Un courant d'air circulant entre la paroi mince et le compteur maintient ce dernier à la température ambiante. Le tétrachlorure, au sortir de la cellule d'électromigration, s'écoule dans la pompe 4 qui le remonte dans le réservoir 1. Cette pompe, construite en verre et mue par l'air comprimé, fonctionne selon le cycle suivant :

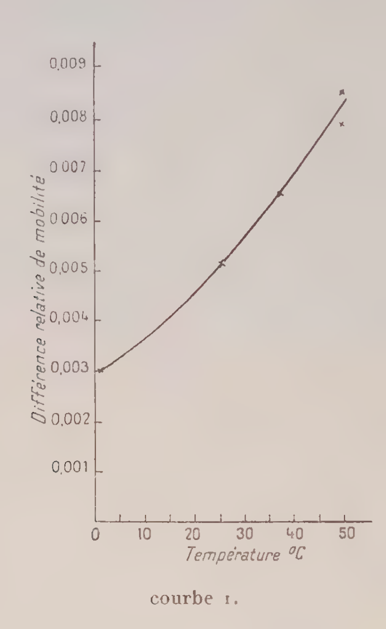
*Premier temps.* — Le tétrachlorure dans l'ampoule C est au niveau N, l'air comprimé s'échappe par la colonne montante, la valve V à bille de verre est en position ouverte (bille en bas); le liquide s'écoule de A en B jusqu'à amorçage du siphon S.

*Deuxième temps.* — Après amorçage du siphon, le niveau dans C s'élève au-dessus de N, la pression de l'air augmente dans B et C, la valve se met en position fermée (bille en haut), le tétrachlorure regagne le réservoir 1 jusqu'à ce que les niveaux N et N′ aient été atteints dans B et C respectivement. Avec un flux de tétrachlorure voisin de 200 cm³/mn, la température est maintenue constante dans la cellule d'électromigration à ± 1°.

Cinq mesures de différence de mobilité ont été effectuées entre 0 et 50° C. Le tableau et la courbe 1 indiquent les conditions expérimentales et les résultats.

| Expérience n° | Température (°C). | Parcours (mm). | Écart des courbes de répartition des deux isotopes (mm). | Différence relative de mobilité. |
|---|---|---|---|---|
| 1 ........... | 1 ± 0,5 | 975 | 3,0 | 0,0030 |
| 2 ........... | 25,5 ± 0,5 | 840 | 4,3 | 0,0051 |
| 3 ........... | 37 ± 0,5 | 900 | 5,9 | 0,0065 |
| 4 ........... | 49 ± 1 | 1050 | 8,3 | 0,0079 |
| 5 ........... | 49 ± 1 | 865 | 7,4 | 0,0085 |

L'effet d'isotopie étudié augmente donc de façon très importante avec la température. Rappelons que, dans les sels en fusion, A. Klemm [3] a trouvé un effet de température en sens inverse, d'un ordre de grandeur




courbe 1.

bien moindre : diminution de 18 % par 100°. D'ailleurs, l'expérience comme la théorie indiquent que les effets isotopiques dans les réactions chimiques diminuent en général quand la température s'élève. H. Eyring et F. W. Cagle [4] ont fait remarquer que, lorsque le facteur de séparation augmente avec la température, ceci provient d'une variation du mécanisme de réaction d'un mécanisme à facteur de séparation faible à un mécanisme à facteur de séparation plus élevé. Cette remarque doit être appliquée au cas présent, et l'augmentation de l'effet isotopique de mobilité des ions $Na^+$ être reliée à la variation de structure de la solution aqueuse entre o et 50° C, variation due au relâchement de la structure quasi-cristalline de l'eau et, éventuellement, à une diminution de l'hydratation des ions $Na^+$, quand la température s'élève.

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6237.

(2) A. Bonnin, M. Chemla et P. Süe, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 40.

(3) *International Symposium on isotope separation*, Amsterdam, 23-27 avril 1957.

(4) *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 889.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isotherme 30° du système eau-urée-nitrate d'argent.* Note (*) de M. **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude à 30° des équilibres liquide ⇌ solide du système eau-urée-nitrate d'argent révèle l'existence de cinq combinaisons. Deux d'entre elles : $2NO_3Ag, OC(NH_2)_2$ et $NO_3Ag, OC(NH_2)_2$ étaient déjà connues; les trois autres correspondent à une espèce chimique nouvelle $NO_3Ag, 2OC(NH_2)_2$ qui se présente à l'état anhydre et sous la forme des hydrates à 4 et $6H_2O$.

L'influence de l'urée sur la conductibilité électrique d'une solution aqueuse d'électrolyte fort peut être traduite par la règle de Walden $\Lambda\eta = \text{const.}$ où $\Lambda$ représente la conductibilité équivalente de l'électrolyte et $\eta$ la viscosité de la solution ([1]).

La règle est en défaut quand l'électrolyte est le nitrate d'argent. Cette anomalie peut être attribuée à deux phénomènes distincts :

1° L'urée s'isomérise lentement en solution, en donnant de l'isocyanate d'ammonium ([2]) qui se combine avec les ions $Ag^+$ pour former un ion complexe imparfait $[(OCN)_2Ag]^-$ ([3]).

Mais la constante de vitesse d'isomérisation de l'urée en solution est très petite et le phénomène n'intervient de façon sensible que pour une solution déjà vieillie. Il ne peut donc expliquer l'anomalie des sels d'argent dans une solution fraîche d'urée.

2° Une combinaison peut se former entre l'urée et les ions $Ag^+$. Déjà en 1845 Werther ([4]) a isolé deux composés de formules $2\,NO_3Ag, OC(NH_2)_2$ et $NO_3Ag, OC(NH_2)_2$.

Plus récemment, en 1907, Nicola Castoro ([5]) a signalé une combinaison : $NO_3Ag, 2\,OC(NH_2)_2$ de couleur jaune canari; son Mémoire ne donne par ailleurs aucun détail expérimental.

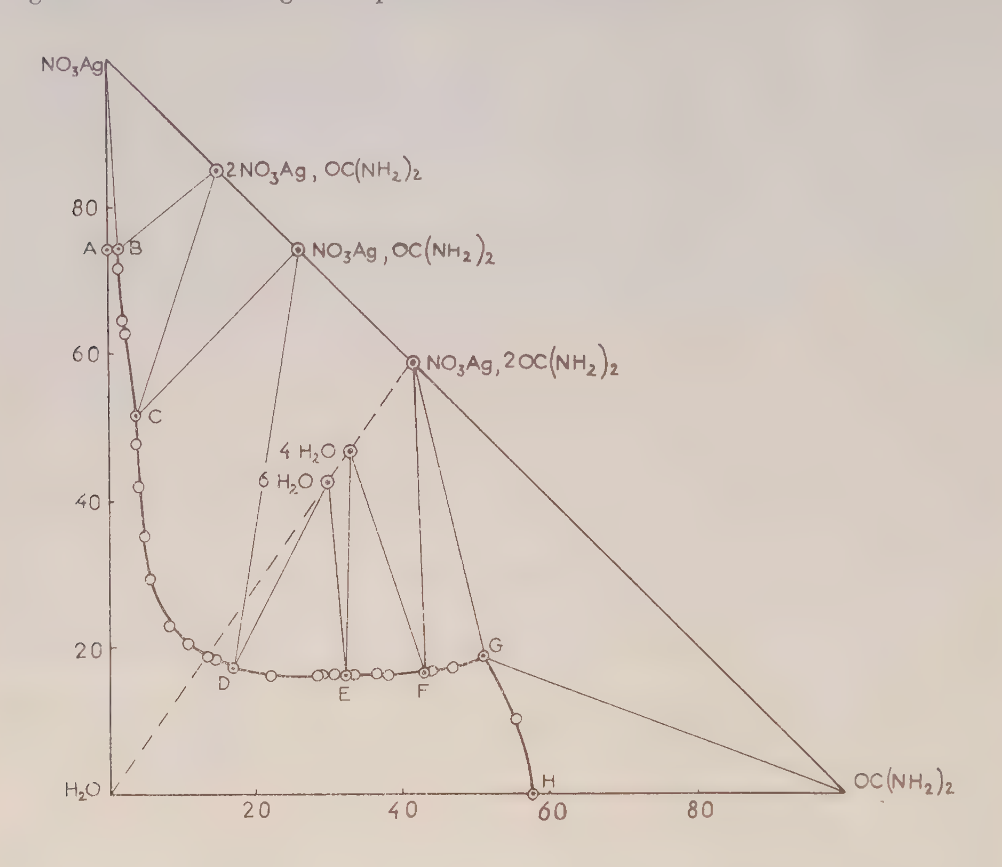
J'ai donc entrepris l'étude d'une isotherme du ternaire

$$H_2O—OC(NH_2)_2—NO_3Ag.$$

Les mesures ont été effectuées dans un thermostat maintenu à la température 30°,4. Les branches de l'isotherme ont été déterminées par analyse des solutions saturées. Les phases solides en équilibre ont été identifiées par la méthode des ensembles : un mélange de composition déterminée (point Ensemble) est préparé par pesée des constituants. Il est agité à température constante pendant 12 h au moins. Puis, l'analyse de la liqueur surnageante donne le point Solution. Les points Ensemble et Solution, portés sur un diagramme triangulaire, sont alignés sur le point figuratif de la phase solide en équilibre avec la solution saturée.

L'urée utilisée est un produit commercial recristallisé et séché sous vide. Les solutions sont analysées par titrage de l'argent au thiocyanate de potassium

(indicateur : chlorure ferrique) et de l'urée par précipitation de dixanthylurée, suivant la technique indiquée par Fosse [6]. Dans ces conditions le nitrate d'argent et l'urée ne se gênent pas mutuellement.




La courbe de solubilité est portée sur le triangle de référence rectangulaire, en abscisse la composition pondérale en urée; en ordonnée celle du nitrate d'argent (*figure*). On observe sept branches pour lesquelles la solution est en équilibre avec les phases solides suivantes :

$NO_3Ag$, $2\,NO_3Ag, OC(NH_2)_2$, $NO_3Ag, OC(NH_2)_2$, $NO_3Ag, 2\,OC(NH_2)_2$,
$NO_3Ag, 2\,OC(NH_2)_2, 4\,H_2O$, $NO_3Ag, 2\,OC(NH_2)_2, 6\,H_2O$.

Les points Ensemble n'ont pas été représentés pour dégager clairement le diagramme.

La branche de $NO_3Ag$, très courte, part de A (0-74,2) et aboutit à l'invariant B (1,3-74,8) où apparaît une seconde phase solide : $2\,NO_3Ag, OC(NH_2)_2$. Le point C correspond aux espèces chimiques $2\,NO_3Ag, OC(NH_2)_2$ et $NO_3Ag, OC(NH_2)_2$ en équilibre avec une solution de composition : 3,9-51,3. La solubilité varie beaucoup le long de la branche correspondant à la combinaison équimoléculaire et un nouvel invariant est obtenu au point D (17,0-17,1).

La concentration du nitrate d'argent dans la solution saturée reste ensuite presque constante et les branches DE, EF et FG correspondant respectivement aux espèces chimiques : $NO_3Ag$, $2OC(NH_2)_2$, $6H_2O$ ; $NO_3Ag$, $2OC(NH_2)_2$, $4H_2O$ et $NO_3Ag$, $2OC(NH_2)_2$ sont sensiblement horizontales. Les deux hydrates sont en équilibre avec la solution saturée au point E (16,0-32,0). L'invariant F (16,8-42,9) correspond à la saturation en hydrate à $4H_2O$ et en sel anhydre. En G (18,8-51,9) commence la branche d'urée qui rejoint l'axe des abscisses au point H de coordonnées : 57,4-0.

L'étude de l'isotherme 30°,4 permet donc de retrouver les deux combinaisons de Werther, ainsi qu'une espèce chimique nouvelle : $NO_3Ag$, $2OC(NH_2)_2$ qui se présente à l'état anhydre et sous la forme de deux hydrates cristallisant avec 6 et 4 mol d'eau. Aucun de ces corps n'est coloré et il s'agit d'espèces chimiques distinctes de celle indiquée par Castoro.

L'anomalie de conductibilité du nitrate d'argent, observée en présence d'un gros excès d'urée, doit donc être attribuée à la formation d'un ion complexe qu'on peut écrire $[(OC(NH_2)_2)_2Ag]^+$, par analogie avec l'ion argent-diammine.

(*) Séance du 20 mai 1957.
(1) COHEN-ADAD, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 282 et p. 1099.
(2) COHEN-ADAD, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 64.
(3) COHEN-ADAD, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 810.
(4) *Prackt. Chem.*, 35, 1845, p. 51.
(5) *Gazz. Chim. Ital.*, 37, 1907, p. 310.
(6) *L'urée*, Presses universitaires, Paris, 1928.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Alger.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude micrographique de la croissance des cristaux par condensation de la phase vapeur dans le cas du cadmium.* Note (*) de MM. **André Accary** et **Robert-Franklin Mehl**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour des sursaturations comprises entre 0,5 et 1,1, la surface parallèle au plan (1000) de cristaux de cadmium produits par condensation de la vapeur présente des systèmes de couches microscopiques concentriques. Ces systèmes, peu nombreux, sont peut-être centrés sur les points d'émergence des dislocations vis du cristal.

La présente Note se rapporte à l'étude micrographique de la surface de cristaux de cadmium préparés par condensation de la vapeur de ce métal. Ce sujet a déjà fait l'objet des travaux de Pollock [1] et McNutt [2] au Département de Métallurgie du Carnegie Institute of Technology où nous poursuivons cette étude.

La sursaturation de la vapeur par rapport à la vapeur en équilibre thermodynamique avec le cristal est un facteur important influençant l'aspect de la surface. Au cours des expériences rapportées ci-dessous notre but a été de contrôler aussi étroitement que possible ce facteur durant la croissance des cristaux.

Nous avons « trempé » les cristaux obtenus afin de pouvoir les examiner commodément sous le microscope tels qu'ils étaient au cours de leur croissance.

Nous avons utilisé un appareil entièrement construit en verre « pyrex » (*fig.* 1). Il se compose essentiellement de trois chambres communiquant entre elles et maintenues sous vide dynamique. La chambre inférieure contient du cadmium pur qui y est fondu et porté à une température



Fig. 1.

déterminée T. La vapeur produite va se condenser dans la chambre supérieure qui est à la température ambiante. La chambre intermédiaire est maintenue à la température $T_1$ qui correspond à la pression d'équilibre $p_1$ de la vapeur de cadmium. Nous avons établi dans cette chambre les conditions d'équilibre en assurant un reflux constant de cadmium fondu vers la chambre inférieure. Une faible partie de la vapeur est condensée sur un support situé à l'intérieur de la chambre intermédiaire. Ce support est refroidi intérieurement par un courant d'air convenablement réglé qui le maintient à la température $T_2$ correspondant à la pression d'équilibre $p_2$.

Dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus, on peut admettre que la sursaturation à la surface d'une mince couche de cadmium solide

croissant sur le support est

$$\sigma = \frac{p_1 - p_2}{p_2}.$$

Afin de stabiliser l'éprouvette dans l'état dans lequel elle est au cours de sa croissance nous avons pratiqué une « trempe » en élevant la pression à l'intérieur de l'appareil jusqu'à la pression atmosphérique à l'aide d'azote. Nous avons ensuite laissé refroidir l'appareil de lui-même.

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés par les figures 2, 3 et 4.

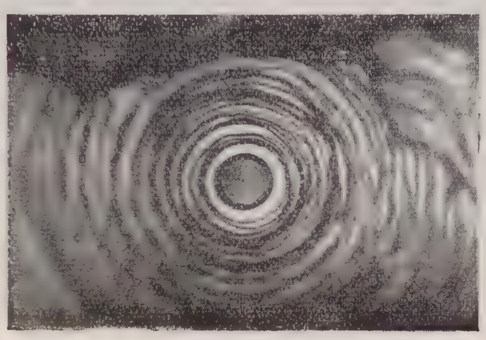


Fig. 2. (× 250).

Les figures 2 et 3 montrent l'aspect d'une face (1000) d'un cristal. Celui-ci présente des couches concentriques superposées qui forment un cône très évasé en relief sur la surface. Nous avons systématiquement rencontré cette topographie pour des sursaturations comprises entre 0,5 et 1,1.



Fig. 3. (× 250).

La figure 4 illustre l'aspect d'une face (1000) pour une sursaturation plus élevée, le cristal ne présente plus cet arrangement concentrique des couches.

Ces observations suggèrent les conclusions suivantes :

Pour des sursaturations supérieures à 1,1, les germes donnant naissance aux nouvelles couches paraissent se former au hasard sur la surface du cristal et se développer indépendamment conformément au processus de germination et croissance.

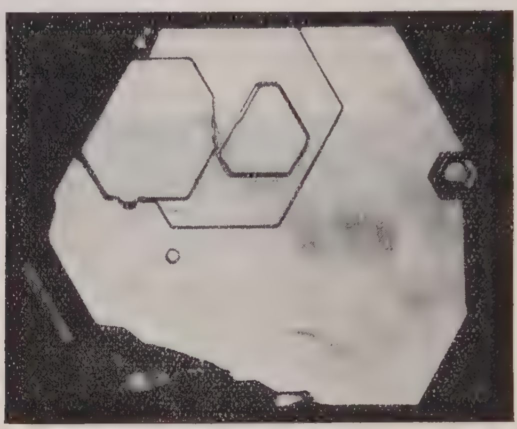


Fig. 4. (× 250).

Pour des sursaturations comprises entre 1,1 et 0,5 (et peut-être plus faibles, notre appareillage ne nous permettant pas de réaliser avec précision des sursaturations inférieures à cette dernière valeur) les nouvelles couches germent en un petit nombre de centres actifs. Ces centres actifs sont peut-être les points d'émergence de dislocations dont le vecteur de Bürgers n'est pas parallèle à la surface ([3]). Ces dislocations serviraient de « germe perpétuel ». Cependant cette explication n'est pas la seule possible, l'évacuation de la chaleur produite par la transformation vapeur-solide, par exemple, pourrait jouer un rôle.

Nous poursuivons actuellement des expériences sur ce sujet.

(*) Séance du 6 mai 1957.

([1]) Pollock, *Thèse*, 1956, Carnegie Institute of Technology.

([2]) McNutt, *Thèse*, 1954, Carnegie Institute of Technology.

([3]) F. C. Frank, *Crystal Growth and Dislocations, Advances in Phys.*, I, 1952, p. 91.

(*Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, U. S. A.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre la nature de la déformation plastique de l'aluminium et l'aspect des taches de Laue.* Note (*) de M. **Michel Wintenberger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons courbé, à la température ordinaire, sur un cylindre de 20 cm de rayon, une éprouvette polycristalline d'aluminium recuit, pur à 99,9965 %. L'épaisseur de cette éprouvette est de 1 mm.

Nous avons repéré un petit cristal de quelques millimètres de dimensions sur lequel les lignes de glissement dues à la déformation plastique ne correspondaient qu'à un seul système de glissement et étaient particulièrement espacées (*fig.* 1).

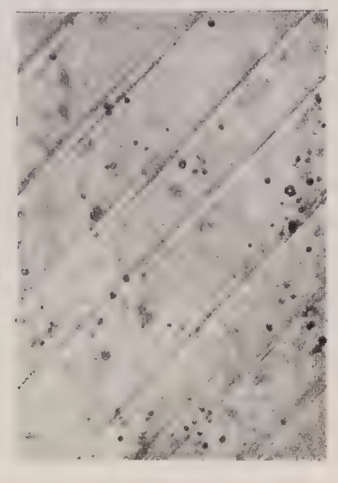


Fig. 1 (G = 100).

Un diagramme de Laue en retour de ce cristal nous a montré une fine striation des taches de diffraction. Nous avons agrandi quelques taches de ce diagramme fait avec un collimateur de 1 mm de diamètre (*fig.* 2).



Fig. 2 (G = 4).

On voit que la direction des stries des taches de diffraction correspond à l'orientation des lignes de glissement. De plus, le nombre des stries des taches, 10 environ, correspond au nombre de bandes de glissement observées micrographiquement dans la région irradiée par les rayons X.

Nous pensons donc avoir montré qu'il est possible dans un cas simple de déformation, d'obtenir une striation des taches de Laue due au fait que la déformation plastique ne se produit que suivant les plans de glissement.

Les plaquettes cristallines comprises entre les plans de glissement ne sont à peu près pas affectées par la déformation et donnent chacune une petite strie dans la tache de diffraction.

*(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)*

### *Remarques au sujet de la Note de* M. Michel Wintenberger, par M. **Georges Chaudron.**

Le problème des sous-grains a fait l'objet de très nombreuses études au cours des dix dernières années. Les auteurs ont généralement utilisé soit la micrographie ([1]), qui met en évidence les contours de cette sous-structure, soit la méthode des rayons X ([2]), ([3]), qui peut indiquer de très légères modifications dans l'orientation des domaines. M. Wintenberger montre dans sa Note que l'interprétation des résultats obtenus par cette dernière méthode est très délicate, puisque les stries observées sur les taches de Laue peuvent déceler des phénomènes assez différents et pour cette raison ce travail paraît présenter un intérêt particulier.

(*) Séance du 20 mai 1957.

([1]) P. Lacombe et L. Beaujard, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 1.

([2]) A. Guinier et J. Tennevin, *Acta Cryst.*, 2, 1953, p. 133.

([3]) H. Lambot, L. Vassamillet et J. Dejace, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 711.

### CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'obtention de phénylhydroxyéthylcelluloses et d'un dérivé nitré de ces dernières.* Note (*) de M. **Gilles Montegudet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de l'oxyde de styrène sur une alcali-cellulose a permis d'obtenir des phénylhydroxyéthylcelluloses de degré de substitution dépassant 1,3 groupe substituant par motif celloglucane. La nitration d'un tel dérivé a donné un nitrate de *p*-nitrophénylhydroxyéthylcellulose.

L'action des époxydes sur la cellulose est une réaction classique utilisée pour la préparation des hydroxyéthylcelluloses ([1]). Nous avons nous-même obtenu par cette méthode des dérivés aminés de la cellulose ([2]), ([3]).

L'utilisation de l'oxyde de styrène nous a permis de fixer des groupements phényles sur la macromolécule de cellulose. De tels résultats avaient déjà été obtenus par action du chlorure de benzyle sur les alcali-celluloses, mais cette méthode présente l'inconvénient de provoquer la disparition des hydroxyles substitués :

$$\underset{\substack{|\\ NaOH}}{OH} + ClCH_2C_6H_5 \rightarrow \Big| OCH_2C_6H_5 + ClNa + H_2O$$

Par contre, l'action d'un époxyde amène la réapparition quantitative d'une nouvelle fonction alcoolique :

$$\left|\begin{array}{l}-OH + CH_2-CH-C_6H_5 \\ \quad \mid \qquad\quad \diagdown O \diagup \\ \ NaOH\end{array}\right. \rightarrow \left|\begin{array}{l}-OCH_2CHC_6H_5 \\ \qquad\qquad \mid \\ \qquad\quad OH\end{array}\right.$$

Cette deuxième réaction est, *a priori*, d'un intérêt plus grand pour la réalisation de dérivés mixtes.

L'oxyde de styrène est un réactif connu de longue date dont la production industrielle est même envisagée ([4]).

Nous avons fait réagir ce corps sur une alcali-cellulose préparée en traitant des linters de coton 3 h par une solution aqueuse de soude à 20 %, puis en la pressant de telle façon que son poids devienne 2,9 fois le poids de la cellulose initiale.

Les produits de la réaction ont été lavés au dioxane dans un appareil de Soxhlet pendant 1 à 2 h pour éliminer l'oxyde de styrène n'ayant pas réagi, ainsi que la plus grande partie des polymères d'oxyde de styrène formés. Le lavage est poursuivi à l'eau chaude et froide pour détruire l'alcali-cellulose, enfin environ 15 h au dioxane dans un appareil de Soxhlet pour éliminer totalement les polymères d'oxyde de styrène. La teneur en carbone reste alors bien constante. Le degré de substitution s'en déduit immédiatement.

Ces dérivés sont blancs et fibreux.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en chauffant des quantités sensiblement égales d'alcali-cellulose et d'oxyde de styrène entre 85 et 90° pendant 4 à 5 h.

Ainsi, 3 g d'alcali-cellulose et 3 g d'oxyde de styrène, chauffés 4 h 30 mn à 87°, fournissent un produit de degré de substitution 1,32, représentant les groupes phénylhydroxyéthyles fixés pour un motif celloglucane. De même, 20 g d'alcali-cellulose et 20 g d'oxyde de styrène chauffés 5 h à 90° fournissent un produit de degré de substitution 0,91.

La nitration de ce dernier échantillon par un mélange sulfonitrique à 18° a permis d'obtenir un dérivé à la fois nitrate de cellulose et dérivé nitré aromatique.

Nous avons employé la méthode de nitration proposée par Dorée pour les linters de coton ([5]).

Le produit obtenu, ayant la coloration jaune caractéristique des dérivés aromatiques nitrés, soluble dans l'acétone et le nitrobenzène, contient 12,01 % d'azote (micro-Dumas).

Son spectre infrarouge est un spectre classique de nitrate de cellulose; mais, outre les fortes bandes des esters à 5,95 et 7,85 μ existent deux fortes bandes de dérivés aromatiques substitués à 6,50 et 7,40 μ. L'allure de ces dernières bandes permet de préciser qu'il s'agit de noyaux

disubstitués en para ([6]), c'est-à-dire, ici, mononitrés. Ceci concorde bien avec la teneur en azote. Un tel dérivé, ayant ce degré de substitution et portant une fonction aromatique mononitrée, et dont tous les oxhydriles seraient quantitativement estérifiés, ce qui n'est pratiquement jamais le cas pour les nitrates de cellulose, contiendrait 12,3 % d'azote. Le corps obtenu est identifiable à un nitrate de *p*-nitrophénylhydroxyéthylcellulose, seul dérivé de ce type existant jusqu'ici à notre connaissance.

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) P. Fournier, *Thèse*, Masson, Paris, 1949.
(2) G. Champetier, G. Montegudet et J. Petit, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1896.
(3) B. F. **1.130.231**, 1956.
(4) *Rev. Prod. Chim.*, 1955, p. 136.
(5) Ch. Dorée, *Les méthodes de la chimie de la cellulose*, Dunod, Paris, 1949, p. 259.
(6) W. G. Young, R. B. Duvall et N. Wright, *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 709.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Le problème de la cristallisation superficielle dans les appareils de distillation solaire*. Note (*) de M. **Georges Lejeune**, présentée par M. Georges Chaudron.

La concentration des eaux saumâtres dans la cristallisation solaire amène une cristallisation superficielle du sulfate de calcium. Cette croûte superficielle peut être évitée, soit en diminuant la tension superficielle de l'eau, soit en augmentant la mouillabilité des cristaux de sulfate de calcium.

Dans les appareils de distillation solaire, lorsque l'on utilise des eaux saumâtres, magnésiennes et sulfatées calciques, le sulfate de calcium au cours de la concentration arrive rapidement à saturation et il se forme un dépôt de gypse.

Si une partie du sel se dépose au fond de l'appareil, il se constitue progressivement un voile superficiel. Les germes qui se forment en surface se développent et la cristallisation envahit bientôt toute la surface en formant une croûte continue qui réfléchit le rayonnement et diminue le rendement de façon importante.

D'autre part, le dépôt accumulé au fond du récipient présente une adhérence aux parois qui rend le nettoyage difficile. Il nous a semblé intéressant de reproduire au laboratoire la formation de la croûte superficielle et d'étudier sur cette croûte l'influence de la tension superficielle du liquide et de la mouillabilité des cristaux. En effet, ceux-ci flottent comme le fait une aiguille graissée que l'on dépose délicatement à la surface de l'eau. On peut donc espérer les faire plonger, soit en diminuant la tension superficielle par des additions convenables, soit en rendant les cristaux hydrophiles par addition de substances pouvant s'adsorber sur leur surface.

La formation d'un voile par évaporation demande un temps assez long. On peut le former plus rapidement en préparant par mélange une solution sursaturée. En mélangeant des solutions de sulfate de soude et de chlorure de calcium, de manière à avoir 16 g de sulfate de calcium par litre, la sursaturation cesse très rapidement, au bout de quelques heures, des germes apparaissent, puis les cristaux envahissent progressivement la surface, tandis qu'il se dépose des cristaux dans le récipient, en l'occurence un cristallisoir, de manière à avoir une grande surface pour une épaisseur de liquide de 2 cm environ. Cette méthode permet de travailler à la température ambiante. L'expérience est alors répétée dans des conditions de concentration identiques, mais après addition de substances susceptibles, soit de diminuer la tension superficielle soit de changer la mouillabilité des cristaux.

L'abaissement de la tension superficielle est obtenu par addition préalable, à l'une des deux solutions, d'une certaine quantité de corps tensioactif, en quantité croissante jusqu'à obtention de la tension superficielle minimum.

En présence de corps tensioactifs du type anionique (« teepol »), on constate au contraire que les cristaux qui se forment en surface sont nettement plus petits que ceux de l'expérience type. Leur nombre va en diminuant quand la concentration en corps tensioactif croît, il ne reste plus que quelques cristaux superficiels quand le minimum de tension superficiel est atteint.

En présence de corps tensioactifs non ioniques (« celanol A »), on constate au contraire que les cristaux qui se forment en surface sont nettement plus petits que ceux de l'expérience type. Leur nombre va aussi en diminuant quand la concentration augmente et ici encore, il ne reste plus que quelques cristaux surnageant quand on atteint le minimum de la tension superficielle. Les corps tensioactifs cationiques (ammonium quaternaire), qui ont peu d'influence sur la tension superficielle, par contre, ne donnent aucune amélioration et la surface reste couverte de cristaux. La diminution de la cristallisation superficielle peut donc être obtenue par abaissement de la tension superficielle, mais le résultat n'est pratiquement atteint que lorsque l'abaissement de tension superficielle est maximum.

Il est intéressant de signaler l'influence de ces corps tensioactifs sur l'allure de la cristallisation : alors que dans l'expérience type les cristaux ont environ 1 mm de longueur, ils atteignent 2 et 3 mm en présence de composés anioniques, alors qu'ils se réduisent au 1/10^e^ de millimètre en présence de composés non ioniques.

Nous avons cherché l'influence des corps modifiants utilisés en flottation ou des produits utilisés dans les chaudières pour inhiber l'entartrage. Si les additions de métaphosphate et de citrate ne nous ont pas donné de

résultats, par contre nous avons retenu l'influence remarquable de l'hexamétaphosphate de sodium et des extraits végétaux à base de tannin. Pour ces deux substances, à une concentration allant de 10 à 50 mg/l de solution, il ne se forme pratiquement plus de cristaux superficiels. A cette concentration, il n'y a aucune action sur la tension superficielle, il faut donc admettre que nous avons bien fait varier la mouillabilité des cristaux.

Une différence importante entre ces deux corps existe cependant, alors que les cristaux formés en présence de métaphosphates sont fortement adhérents aux parois du récipient, ceux qui se forment en présence d'extrait de châtaignier donnent un dépôt non adhérent, ce qui facilite le nettoyage des appareils.

Nos expériences ont pu mettre en évidence la possibilité de faire disparaître la cristallisation superficielle du sulfate de calcium par deux mécanismes bien différents.

Les abaisseurs de tension superficielle, dont le groupement hydrophile est adsorbé à la surface des cristaux de sulfate de calcium, ne modifient pas leur hydrophobie et n'agissent que si la tension superficielle a subi un abaissement suffisant.

Au contraire, le tannin qui conserve après adsorption des groupements phénoliques libres, leur confère des propriétés hydrophiles. Il y a modification de la mouillabilité, même aux faibles concentrations, alors que la tension superficielle n'est pas modifiée.

(*) Séance du 20 mai 1957.

CHIMIE MINÉRALE. — *Extension de la purification par zones fondues aux eutectiques. Application au système* ClK-*glace.* Note (*) de MM. **Jules Pauly** et **Pierre Süe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le coefficient de purification pour un seul passage a été déterminé pour différentes impuretés suivies à l'aide de leurs indicateurs radioactifs et l'effet de la vitesse de cristallisation a été observé. En multipliant le nombre de passages, des teneurs de l'ordre du cent-millième ont été atteintes en partant d'un sel contenant un millième de Na ou de Sr.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que le procédé de la zone fondue appliqué jusqu'à présent principalement aux éléments permet également la purification des sels ioniques. Ainsi en partant de $NO_3K$ contenant un millième d'impureté, des teneurs finales de l'ordre du dixmillionième ont pu être atteintes après le passage de quelques dizaines de zones [2].

Ce procédé est limité aux corps stables qui ne se décomposent ou ne se

volatilisent pas au point de fusion. Nous nous sommes proposé d'étendre la méthode aux mélanges eutectiques qui, tout comme les corps purs, peuvent subir un nombre indéfini de fusions et de cristallisations en gardant leur composition initiale. Ce traitement peut être réalisé en général à une température inférieure à celle nécessaire pour fondre un constituant, et, de ce fait, la décomposition peut être évitée; il pourra s'appliquer notamment aux cryohydrates (eutectiques glace-sel) formés par tous les sels solubles.

Nous avons essayé, par ce procédé, de purifier le chlorure de potassium, sel volatil qui ne peut être traité directement par zone fondue. Pour cela, des solutions de composition correspondante au cryohydrate (24,1 g ClK pour 100 g $H_2O$) sont additionnées d'une impureté marquée par un indicateur radioactif de façon à réaliser une teneur :

$$R_0 = \frac{\text{masse d'impureté}}{\text{masse de ClK}} = 10^{-3}.$$

Un volume de solution égal à 4 ml est enfermé dans un tube scellé long de 13 cm. Celui-ci entraîné par un moteur à mouvement lent pénètre à la vitesse de 5,6 mm/h dans une enceinte réfrigérée par de la glace carbonique. Quand la congélation est terminée, le tube scellé est découpé en morceaux et l'activité est mesurée dans chacune des fractions obtenues. Finalement, la teneur en impureté

$$R_1 = \frac{\text{masse d'impureté}}{\text{masse de ClK}}$$

est portée sur une courbe en fonction de la distance *d*, du prélèvement à l'extrémité du tube où a commencé la congélation.

Pour toutes les impuretés étudiées, la courbe de répartition est à peu près horizontale pour les faibles valeurs de *d*, mais elle monte de plus en plus rapidement à mesure qu'on s'approche de l'extrémité du tube qui est entrée en dernier dans l'enceinte réfrigérée (*fig.* 1). Cette courbe permet de déterminer un coefficient de purification *p*, qui joue le rôle du coefficient de fractionnement défini précédemment :

$$p = \frac{\left(\dfrac{\text{masse d'impureté}}{\text{masse de ClK}}\right)_{\text{dans l'eutectique solide}}}{\left(\dfrac{\text{masse d'impureté}}{\text{masse de ClK}}\right)_{\text{dans la solution}}} = \frac{R_1(d=0)}{R_0}.$$

Les valeurs obtenues pour différentes impuretés ont été portées dans le tableau I.

TABLEAU I.

| Impureté... | ClNa. | ClCs. | $Cl_2Ca$. | $Cl_2Sr$. | $SO_4K_2$. | $PO_4K_3$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *p*............ | 0.32 | 0.18 | 0.44 | 0.36 | 0.34 | 0.43 |

Remarquons cependant que les courbes de répartition obtenues présentent souvent une irrégularité : le premier point du côté des *d* petits est situé plus haut que le palier presque horizontal de la courbe. Cet effet a été attribué à un retard à la cristallisation.

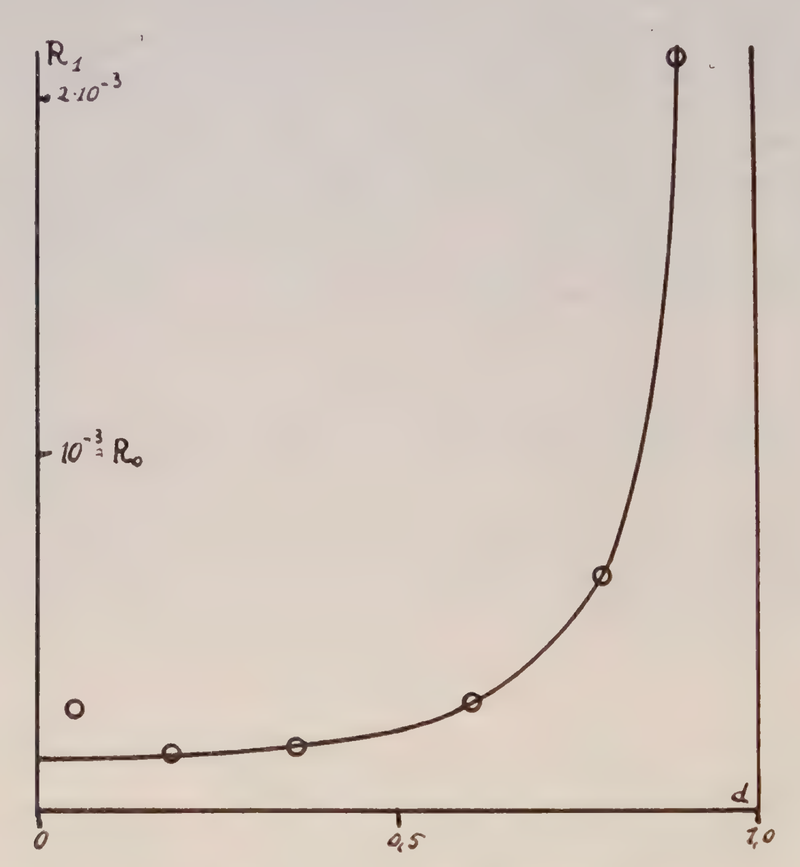



Fig. 1. — Distribution de ClCs dans l'eutectique ClK-glace.

D'autre part, l'effet de la vitesse ($v$) de congélation a été étudié en utilisant ClNa comme impureté. La figure 2 montre les résultats obtenus : les variations de $p$ sont rapides du côté des faibles vitesses, la courbe s'incurve ensuite et elle tend lentement vers la valeur $p = 1$, pour les déplacements rapides. Cet accroissement de $p$ avec la vitesse montre que pour avoir une purification poussée, il est avantageux d'utiliser des déplacements très lents.

Des purifications ont été réalisées ensuite au moyen d'un dispositif permettant d'obtenir une dizaine de zones fondues. Des lames d'aluminium de 4 mm d'épaisseur sont refroidies en plaçant une extrémité dans une enceinte remplie de glace carbonique. L'autre extrémité est percée d'un trou rond qui est traversé par un tube de verre. Les lames écartées

de 5 cm, produisent une réfrigération suffisamment énergique pour congeler la solution à traiter placée dans un tube scellé qui peut se déplacer dans le tube de verre. Un léger chauffage électrique, dans l'intervalle séparant deux lames d'aluminium permet d'obtenir les zones fondues.

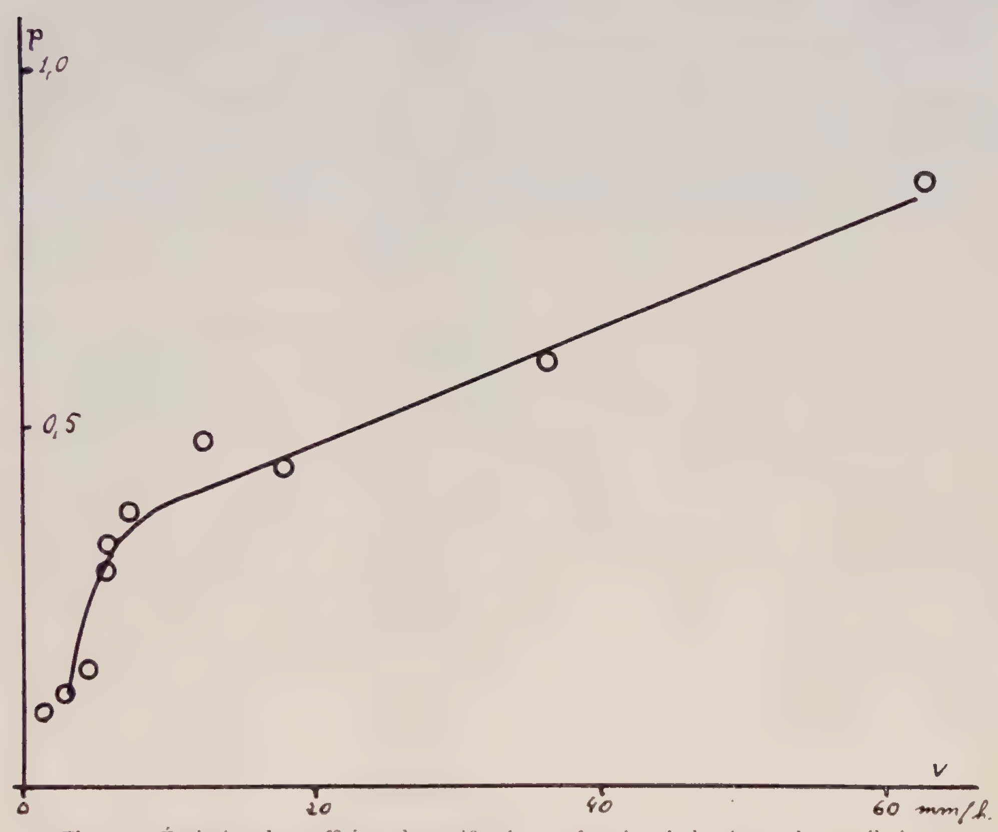



Fig. 2. — Évolution du coefficient de purification en fonction de la vitesse de congélation

Les purifications obtenues sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II.

| Impureté. | Concentration initiale $R_0$. | Nombre de zones $n$. | Concentration finale $R_n$ dans la partie la plus pure du sel. | Facteur de purification $\frac{R_0}{R_n}$. |
|---|---|---|---|---|
| ClNa.................. | $10^{-3}$ | 8 | $7,0.10^{-5}$ | 15 |
| ClNa.................. | $10^{-3}$ | 10 | $3,5.10^{-5}$ | 28 |
| ClSr.................. | $10^{-3}$ | 20 | $1,5.10^{-5}$ | 65 |

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) P. Süe, J. Pauly et A. Nouaille, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1212.

(2) J. Pauly et P. Süe, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1505.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la chaleur de semiacétalisation.*

Note (*) de M. **Michel Backès**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur a calculé les chaleurs moléculaires de semiacétalisation en tenant compte de la chaleur spécifique du mélange final et de la proportion de semiacétal formé.

Depuis les travaux de De Leeuw [1] on sait que les aldéhydes réagissent avec les alcools pour donner en une réaction équilibrée des semiacétals

$$R{-}CHO + HO{-}CH_2R' \rightleftharpoons \underset{\displaystyle OH}{R{-}\underset{|}{C}H{-}O{-}CH_2{-}R'}$$

La chaleur moléculaire de semiacétalisation a été mesurée pour le couple propanal-propanol-1 par O. Grabowsky et W. Herold [2] et, plus tard, par K. Wolf et K. Merkel [3]. Les données manquaient dans tous les autres cas. Nous avons donc mesuré les chaleurs de semiacétalisation des aldéhydes en $C_3$, $C_4$, $C_7$ et $C_{12}$, couplés avec différents alcools primaires et secondaires. Le calcul de la chaleur moléculaire de semiacétalisation impliquait la connaissance de trois quantités : 1° la chaleur dégagée par des mélanges équimoléculaires d'aldéhyde et d'alcool ; 2° la chaleur spécifique du mélange en équilibre ; 3° la proportion de semiacétal présent dans l'équilibre.

Les quantités de chaleur mises en jeu ont été mesurées dans un petit vase de Dewar dont la capacité calorifique et les pertes thermiques avaient été déterminées au préalable. La dissolution mutuelle des deux réactifs est endothermique. Dans la plupart des cas nous avons pu séparer la période de dissolution de celle de réaction. Il était dès lors possible de calculer les chaleurs de dissolution, en admettant que la chaleur spécifique de la solution est la moyenne proportionnelle de la chaleur spécifique des deux constituants. Les chaleurs de dissolution sont de l'ordre de $0,6 \pm 0,2$ kcal pour les aldéhydes en $C_3$, $C_4$, $C_7$, combinés aux alcools suivants : propanol-1, butanol-1, isobutanol, propanol-2, butanol-2, octanol-2, et cyclohexanol.

La réaction de semiacétalisation commence dès que le mélange est fait. Elle se termine très rapidement dans le cas des alcools primaires où elle ne dure que 1 à 3 mn. Plus longue avec les alcools secondaires, elle demande entre 6 et 17 mn.

La chaleur spécifique du mélange final a été mesurée d'abord en y apportant une quantité de chaleur connue et en observant l'élévation de température ainsi provoquée. Les résultats étaient toujours supérieurs à la chaleur spécifique de l'alcool mis en jeu. C'est pourquoi nous avons vérifié ces mesures par la méthode du calorimètre de Bunsen. Les deux séries de mesures se confirment

et montrent que les mélanges de semiacétal, d'alcool et d'aldéhyde ont des chaleurs spécifiques s'échelonnant entre 0,6 et 0,9 cal/g.

A défaut d'autres moyens, la quantité de semiacétal en équilibre a été déterminée approximativement par des mesures de l'intensité d'absorption de la bande du carbonyle aldéhydique entre 2 920 et 2 880 Å. La différence entre l'intensité d'absorption des solutions alcooliques d'aldéhyde et celle d'une solution d'aldéhyde dans le chlorure de cyclohexyle mesure la quantité d'aldéhyde engagée dans le semiacétal.

En possession de la quantité de chaleur dégagée, de la chaleur spécifique du mélange et de la quantité de semiacétal formé, nous avons calculé les chaleurs de semiacétalisation reportées dans le tableau final. Ces chaleurs, exprimées en Kilocalories, se rapportent à une molécule-gramme de semiacétal formé.

| | Propanal. | Butanal. | Heptanal. | Dodecanal. |
|---|---|---|---|---|
| Propanol-1 | 4,82 | 4,72 | 5,50 | – |
| Butanol-1 | 4,71 | 5,08 | 5,85 | 6,24 |
| Isobutanol | 4,66 | 5,66 | 5,98 | – |
| Propanol-2 | 2,60 | 4,65 | 4,00 | 5,80 |
| Butanol-2 | 2,19 | 3,67 | 3,70 | 6,20 |
| Octanol-2 | 3,06 | 3,80 | 4,54 | – |
| Cyclohexanol | 3,10 | 3,30 | 4,38 | – |

(*) Séance du 20 mai 1956.

(1) *Z. Physik. Chem.*, **77**, 1911, p. 287.

(2) *Z. Physik. Chem.*, B **28**, 1935, p. 290.

(3) *Z. Physik. Chem.*, A **187**, 1940, p. 61.

(*École nat. supérieure de chimie*, 11, *rue Pierre Curie*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisations dans la série de la dihydroxy-5.8 flavanone.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et M^lle^ **Michèle Chadenson**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de recherches systématiques sur l'isomérisation des hydroxy-5 flavanones, les auteurs exposent les résultats obtenus dans la série de la dihydroxy-5.8 flavanone. Par traitement acide, alcalin ou thermique, les dérivés de cette série 5.8 sont isomérisés en dérivés de la dihydroxy-5.6 flavanone.

Les hydroxy-5 flavanones sont susceptibles d'isomérisation par ouverture en chalcones et recyclisation sur l'hydroxyle en 5 suivant le schéma ci-après.

Après avoir étudié précédemment (1), (2), (3), la série de la trihydroxy-5.7.8 flavanone, nous exposons maintenant les résultats obtenus dans la série de la dihydroxy-5.8 flavanone.

Partant de la benzyloxy-2 dihydroxy-3.6 acétophénone (I) (4), nous avons préparé la tribenzyloxy-2.3.6 acétophénone (II), F 108°, puis la tribenzyl-

oxy-2.3.6 chalcone (VII), F 84-86°, $\lambda_{max}^{alcool}$ 295 mμ, dont la débenzylation par ClH en milieu acétique conduit à la dihydroxy-5.6 flavanone (XVII), F 190°, $\lambda_{max}^{alcool}$ 275 et 385 mμ, cette structure étant établie par méthylation en diméthoxy-5.6 flavanone (XV) F 134° $\lambda_{max}^{alcool}$ 262 et 355 mμ, préparée autrement par cyclisation acide de l'hydroxy-2 diméthoxy-5.6 chalcone (X) obtenue à partir de l'hydroxy-2 diméthoxy-5,6 acétophénone (V) ([5]).

La cyclisation de la trihydroxy-2.3.6 chalcone résultant de la débenzylation s'effectue donc dans le sens de la formation de la dihydroxy-5.6 flavanone et non de la dihydroxy-5.8 flavanone (XIV). De même, on n'obtient que la dihydroxy-5.6 flavanone par déméthylation bromhydrique en milieu acétique de la diméthoxy-5.8 flavanone (XII) ([6]), F 163°, $\lambda_{max}^{alcool}$ : 270 et 355 mμ, préparée à partir de la benzyloxy-2 diméthoxy-3.6 acétophénone (III) ([4]) par l'intermédiaire des chalcones (VIII) et (IX) ([7]). Il y a donc eu réarrangement au cours de la déméthylation.

Nos essais de préparation de la dihydroxy-5.8 flavanone par traitement au chlorure d'aluminium dans le benzène du dérivé diméthylé n'ont pas réussi.

Par contre, l'action du chlorure d'aluminium dans l'éther sur la diméthoxy-5.8 et la diméthoxy-5.6 flavanone conduit respectivement à l'hydroxy-5 méthoxy-8 flavanone (XIII), F 125-126°, $\lambda_{max}^{alcool}$ : 275 et 375 mμ, et à l'hydroxy-5 méthoxy-6 flavanone (XVI), F 138-139°, $\lambda_{max}^{alcool}$ 275 et 375 mμ.

L'hydroxy-5 méthoxy-6 flavanone (XVI) est également formée, à côté de la diméthoxy-5.8 flavanone (XII) par action du chlorure d'aluminium dans l'éther sur la triméthoxy-2.3.6 chalcone (XI), F 98°, $\lambda_{max}^{alcool}$ 295 mμ, ce qui montre que la déméthylation s'effectue d'abord en position 2, puis en 6.

Par traitement à chaud par la soude alcoolique et acidification, ou par simple chauffage à 180-200° en tube scellé, l'hydroxy-5 méthoxy-8 flavanone (XIII) est isomérisée en hydroxy-5 méthoxy-6 flavanone (XVI).

On retrouve donc dans la série de la dihydroxy-5.8 flavanone l'isomérisation

en dérivés disubstitués en 5.6 déjà observée chez les flavones correspondantes [5].

(I) $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $R_2 = R_3 = H$,
(II) $R_1 = R_2 = R_3 = -CH_2-C_6H_5$;
(III) $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -CH_3$;
(IV) $R_1 = -CH_3$, $R_2 = R_3 = H$;
(V) $R_1 = R_2 = -CH_3$, $R_3 = H$,
(VI) $R_1 = R_2 = R_3 = -CH_3$;

(VII) $R_1 = R_2 = R_3 = -CH_2-C_6H_5$;
(VIII) $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -CH_3$;
(IX) $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = -CH_3$;
(X) $R_1 = R_2 = -CH_3$, $R_3 = H$;
(XI) $R_1 = R_2 = R_3 = -CH_3$.

(XII) $R_1 = R_2 = -CH_3$ (XV)
(XIII) $R_1 = H$, $R_2 = -CH_3$ (XVI)
(XIV) $R_1 = R_2 = H$ (XVII)

Un Mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin de la Société Chimique de France.*

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) J. Chopin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 588.
(2) J. Chopin, D. Molho, H. Pacheco et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 712; *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 192.
(3) J. Chopin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 745.
(4) W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1924.
(5) W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 956.
(6) V. K. Ahluwalia et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 39 A, 1954, p. 296; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, 9637 b.
(7) A. Ballio et F. Pocchiari, *Ricerca Sc.*, 20, 1950, p. 1301; *Chem. Abstr.*, 45, 1951, 5685 h.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des diesters de l'acide orthophosphorique.* Note de MM. **Pierre Chabrier** et **Mohammed Selim**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les triesters méthyl- di(alcoyl ou diaryl) orthophosphorique réagissent sur la triméthylamine pour conduire à un dialcoyl ou diarylphosphate de tétraméthylammonium. L'ion tétraméthylammonium peut être éliminé soit à l'aide de résines « échangeuses » d'ions, soit par double décomposition.

Les procédés de préparation des diesters de l'acide orthophosphorique sont nombreux. Toutefois des méthodes décrites mettent en œuvre des réactions énergiques (action de $POCl_3$) sur les alcools, ou les phénols (hydrolyse ou hydrogénolyse des triesters) conduisant le plus souvent à des mélanges d'esters difficiles à séparer.

Dans le but d'éviter les réactions secondaires pouvant affecter l'ester ou les radicaux estérifiés et d'obtenir un diester pur, nous avons été conduits à mettre au point une nouvelle méthode de préparation des diesters de l'acide orthophosphorique à partir des triesters sans recourir à des réactions d'hydrolyse. Cette méthode comporte trois étapes :

1. *Préparation d'un triester monométhyl di (alcoyl ou aryl ou aralcoyl) orthophosphorique* (I) par action du dichlorure de l'acide méthylphosphorique sur le dérivé sodé de l'alcool ou du phénol choisi, ou sur l'alcool ou le phénol en présence de pyridine anhydre :

$$CH_3OPOCl_2 + 2\,RONa \rightarrow CH_3OPO(OR)_2$$
$$CH_3OPOCl_2 + 2\,ROH \rightarrow \underset{(I)}{CH_3OPO(OR)_2}.$$

2. *Préparation d'un diester sel d'ammonium quaternaire* (II) par action du triester (I) sur la triméthylamine en solution dans un solvant organique (acétone, benzène, alcool, etc.)

$$CH_3OPO(OR)_2 + (CH_3)_3N \rightarrow \underset{(II)}{(CH_3)_4NPO_4(R)_2}.$$

3. *Séparation de l'ion tétraméthylammonium* par passage d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique du composé (II) sur une résine « échangeuse » d'ions à polarité acide ou par double décomposition avec un sel métallique donnant un sel du diester orthophosphorique (III) peu soluble dans les conditions opératoires.

$$(CH_3)_4NPO_4(R)_2 \rightarrow HPO_4(R)_2,$$
$$(CH_3)_4NPO_4(R)_2 + MeX \rightarrow (CH_3)_4NX + \underset{(III)}{MePO_4(R)_2}.$$

1° *Préparation des triesters* (I). — Le dichlorure de l'acide méthylphospho-

rique a été préparé selon la technique de Gamrath ([1]). Par action de ce composé sur les phénates alcalins en solution aqueuse on obtient des triesters (IV) généralement insolubles dans l'eau.

Pour préparer les triesters alcoylés (V) ou aralcoylés (VI) on peut faire agir le dichlorure de l'acide méthylphosphorique soit sur le dérivé sodé de l'alcool choisi, soit sur l'alcool en présence de pyridine.

$$\underset{(IV)}{CH_3OPO(OAr)_2} \quad \underset{(V)}{CH_3OPO(OR)_2} \quad \underset{(VI)}{CH_3OPO(OCH_2Ar)_2}.$$

les rendements de ces préparations sont en général excellents.

2° *Diesters sel d'ammonium quaternaire* (II). — Dans une récente Note ([2]) nous avons montré que le phosphate triméthylique se fixait sur le diméthylaminoéthanol pour conduire quelles que soient les conditions opératoires au diméthylphosphate de choline (VII)

$$PO_4(CH_3)_3 + (CH_3)_2N.CH_2CH_2OH \rightarrow \underset{(VII)}{\begin{array}{c}(CH_3)_3N.CH_2CH_2OH \\ | \\ PO_4(CH_3)_2\end{array}}$$

L'expérience a montré jusqu'ici, que les triesters du type (I) se fixaient sur la triméthylamine pour conduire aux sels de tétraméthylammonium (II).

La réaction s'effectue aisément à froid, en milieu benzénique acétonique ou alcoolique, lorsqu'il s'agit d'un radical arylé ou lorsque le radical alcoylé a un poids moléculaire peu élevé; la réaction de fixation est plus lente lorsque le poids moléculaire du radical s'élève, il devient nécessaire de chauffer en tube scellé par exemple au voisinage de 100°.

$$(CH_3)_4NPO_4(R)_2$$

| $R_2$. | F(°C). | $R_2$. | F(°C). | $R_2$. | F(°C). |
|---|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_2$ .......... | 215 | $(C_3H_7)_2\,i$ ........ | 128 | $(C_{10}H_{21})_2\,n$ ....... | 212 |
| $(C_2H_5)_2$ .......... | 170 | $(C_5H_{11})_2\,n$ ....... | 212 | $(C_6H_5)_2$ .......... | 210 |
| $(C_3H_7)_2\,n$ ........ | 132 | $(C_8H_{17})_2\,n$ ....... | 173 | $(C_6H_5CH_2)_2$ ...... | 185 |

3° *Séparation de l'ion tétraméthylammonium.* — Les dialcoyl ou diarylphosphates de tétraméthylammonium (II) préparés jusqu'ici sont tous solubles dans l'eau et dans les solutions hydroalcooliques. Si l'on désire isoler l'acide dialcoyl ou diarylorthophosphorique, il suffit de faire passer une solution aqueuse ou hydroalcoolique du composé (II) sur une résine « échangeuse » d'ions à polarité acide. Nous avons utilisé une résine du type phénol sulfoné en employant 1 à 2 g de résine pour 0,001 mol. de substance à retenir. On recueille au sortir de la colonne une solution aqueuse ou hydroalcoolique de l'acide dialcoyl ou diarylorthophosphorique qu'il suffit de concentrer dans le vide pour obtenir le diester recherché.

On peut encore opérer par double décomposition, ainsi le sel de plomb de l'acide diphénylphosphorique insoluble dans l'eau s'obtient aisément par double décomposition entre une solution aqueuse de diphénylphosphate de tétraméthylammonium et d'acétate de plomb.

(1) *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 208.

(2) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier et A. Carayon-Gentil, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1566.

(*Faculté de Médecine, Laboratoire de Pharmacologie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des gibberellines sur la culture des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note de M. **Georges Netien**, présentée par M. Raoul Combes.

Les gibberellines ne provoquent aucune augmentation dans la culture du parenchyme vasculaire de topinambour développé *in vitro* sans hormone et se conduisent comme des inhibiteurs en croissance normale.

Les gibberellines sont des substances extraites de *Gibberella fujikuroi* (Saw.) Voll., champignon qui cause l'allongement des tiges de riz. Trois composés ont été isolés : gibberelline A ($C_{19}H_{24}O_6$), gibberelline A 2 ($C_{19}H_{26}O_6$) et gibberelline A 3 = acide gibberellique ($C_{19}H_{22}O_6$).

Des recherches effectuées sur la croissance des plantes, il ressort qu'en pulvérisation à la dose de 1 à 50 mg/l, ces substances sont capables d'augmenter la croissance linéaire de nombreux végétaux dans un temps relativement court [P. C. Marth, W. V. Audia, J. W. Mitchell (1), B. O. Phinney (2), T. Yabuta et T. Hagasi (3)]. Le mode d'action n'est pas connu, cependant au cours d'expériences réalisées *in vitro* sur fragments excisés de tige de pois, J. Kato (4) constate, outre l'élongation, une augmentation de l'hydratation et de la respiration, et en association avec l'acide indole-acétique à la dose de 10 mg/l, P. W. Brian et H. J. Hemming (5) obtiennent une action synergique à la même concentration pour ce matériel développé à la lumière.

Il nous a paru intéressant de rechercher en culture de tissus végétaux l'action de la gibberelline (6), en utilisant la prolifération *in vitro* du parenchyme vasculaire du tubercule mûr de topinambour (var. fuseau) qui ne peut être déclenchée que par l'addition d'auxines au milieu de base.

*Protocole.* — Des explantats d'un poids moyen initial de 120 mg sont placés aseptiquement dans le milieu de culture comprenant : sels minéraux (Heller), glucose 5 %, gélose 1 % et des doses variables de 1 à 50 mg/l de gibberelline incorporée après autoclavage seule, ou en association avec l'acide indole-acétique à la dose de $10^{-6}$.

Après 40 jours de culture ces fragments furent pesés, et l'accroissement de poids fut calculé en milligrammes par différence entre le poids final et le poids initial. La moyenne est calculée sur 15 tubes par concentration.

| Résultats. | Poids final. | Accroissement Poids final Poids initial. | % par rapport témoin. |
|---|---|---|---|
| Témoin sans acide indole-acétique........... | 188 | 68 | 0 |
| Milieu gibberelline à 1 mg/l.................. | 199 | 79 | + 16 % |
| Milieu gibberelline à 10 mg/l................ | 187 | 67 | — 1 % |
| Milieu gibberelline à 50 mg/l................ | 171 | 51 | — 25 % |
| Témoin avec acide indole-acétique à $10^{-6}$...... | 1286 | 1166 | 0 |
| + gibberelline 1 mg/l...................... | 755 | 635 | — 45 % |
| + gibberelline 10 mg/l..................... | 815 | 795 | — 31 % |
| + gibberelline 50 mg/l..................... | 745 | 625 | — 46 % |

L'examen de ce tableau montre que :

— la gibberelline ne peut déclencher la prolifération du parenchyme vasculaire de topinambour et n'agit pas comme substance auxinique;

— en association avec l'acide indole-acétique et pour les doses comprises entre 1 et 50 mg/l, ce corps est inhibiteur et n'a aucune action synergique avec l'hormone végétale.

L'examen macroscopique des cultures révèle de profondes modifications dans la formation du cal. Alors que pour le témoin la croissance de celui-ci, en présence d'acide indole-acétique s'effectue à la base et tout autour de l'explantat, pour la gibberelline, c'est un développement très irrégulier, latéral, avec ébauches de radicelles.

L'examen microscopique pratiqué en coupe transversale, comparativement au témoin, apporte une confirmation de ces modifications. Il nous a été possible de retrouver l'anatomie décrite par R. J. Gautheret [7] pour des explantats recevant une dose d'acide indole-acétique à $10^{-6}$ et comprenant en particulier les formations lignifiées des nodules, la différenciation dans les néoformations des faisceaux cribovasculaires à partie libérienne tournée vers l'extérieur et partie ligneuse vers l'intérieur. La gibberelline provoque dans les excroissances une prolifération importante de ces faisceaux séparés par des rayons médullaires plurisériés, sans anomalies de structure, et liée à la rhizogénèse constatée.

(1) *Plant. physiology*, (suppl.), 31, 1956.

(2) *Plant. physiology*, (suppl.), 31, 1956.

(3) *Bull. Agr. Chem. Soc.*, Japon, 15, 1939, p. 82-83.

(4) *Science*, 123, nº 3208, 1956, p. 1132.

(5) *Nature*, 179, 1957, p. 417.

(6) Acide gibberellique des Laboratoires Eli Lilly and Company (U. S. A.).

(7) *Revue générale de Botanique*, 60, 1953, p. 129.

BOTANIQUE. — *Observations sur les tanins de la bogue du Châtaignier.* (*Castanea vulgaris* L.). Note (*) de M. **Gérard Raud**, présentée par M. Roger Heim.

Tanins pyrogalliques et pyrocatéchiques coexistent dans les valves de la bogue, localisés dans des tissus différents. Ils forment un complexe avec un mucilage pectique, coagulable par le bichromate de potassium. Leur localisation apparente, dans les préparations fixées par ce réactif, doit être interprétée en tenant compte de la solubilité du tanin dans l'eau et de la pénétration plus ou moins rapide du réactif dans les tissus.

D'après certains auteurs, les tanins du Châtaignier seraient de nature pyrogallique; pour d'autres, ils se rangeraient dans la catégorie de tanins pyrocatéchiques. Mes observations effectuées au cours d'une étude morphologique et anatomique de la bogue (ou cupule) enveloppant les akènes chez le Châtaignier, paraissent indiquer que, dans cet organe, les deux types de substances se rencontrent simultanément, mais que leur localisation est différente quoique parfois dans des tissus très voisins.

Les valves de la bogue comportent deux épidermes. L'un, externe, est normalement caché par les piquants; il apparaît lorsque la cupule est débarrassée de ce revêtement épineux; en outre, il porte des poils protecteurs unicellulaires mêlés à des poils sécréteurs pluricellulaires. L'autre, interne, délimite la cavité contenant les akènes; il possède seulement des poils protecteurs unicellulaires, mais ceux-ci sont plus nombreux et plus longs que ceux de l'épiderme externe. Dans l'épaisseur des valves on trouve un parenchyme homogène parsemé de groupes de cellules scléreuses et renfermant de nombreux faisceaux cribrovasculaires.

Pour préciser la nature des tanins de la cupule, j'ai utilisé sur des coupes fraîches, successivement et avec des résultats concordants, les différents réactifs spécifiques.

D'une part le réactif de Braemer, le cyanure de potassium et l'hypochlorite de sodium en solution diluée (coloration jaune fugace au début de la réaction) m'ont permis d'affirmer la présence de tanins pyrogalliques ou de leurs produits d'hydrolyse dans l'épiderme interne, dans les parenchymes criblés et vasculaires ainsi que dans les poils sécréteurs portés par l'épiderme externe de la bogue. D'autre part, l'acétate de cuivre en solution aqueuse, le réactif de Lindt ainsi que celui de Joachimovitz mettent, sans conteste, en évidence la présence de tanins pyrocatéchiques dans l'épiderme externe et dans les poils protecteurs des deux épidermes.

Les résultats obtenus par l'action de ces divers réactifs nous amènent donc à conclure avec certitude à l'existence des deux sortes de tanins dans la cupule du Châtaignier; il est remarquable de constater qu'ils

peuvent se trouver étroitement juxtaposés dans des tissus très voisins : par exemple, les tanins pyrocatéchiques dans l'épiderme externe et les poils protecteurs, tandis que les poils sécréteurs portés par le même épiderme contiennent des tanins pyrogalliques.

Le bichromate de potassium en solution aqueuse donne une coloration brunâtre avec tous ces produits; ce réactif est généralement utilisé pour déceler la présence de tanins dans les tissus comme fixateur. Dans les préparations ainsi fixées, les inclusions tanniques apparaissent sous forme de corpuscules sphériques colorés en brun de façon homogène et présentant une certaine consistance. Cette consistance subsiste même après action ménagée de l'hypochlorite de sodium qui leur fait perdre seulement leur coloration : les sphérules se détachent alors les unes des autres et se dispersent en dehors des cellules.

S'agit-il de la coagulation d'un complexe où le tanin se trouverait associé à un mucilage, comme l'ont suggéré divers auteurs dans des cas analogues (Michel-Durand) (1) ? Cependant, l'existence de tels complexes serait difficile à mettre en évidence par des méthodes cytologiques, ainsi qu'il ressort d'une étude comparative effectuée par Mme Hurel-Py (2), à la suite de l'observation faite par Guilliermond d'inclusions tannifères dans l'épiderme du Rosier. L'emploi de divers réactifs, essayés notamment sur les ligules du *Chrysanthemum frutescens* l'amène, en effet, à conclure qu'on obtiendrait les mêmes colorations aussi bien en présence des tanins que des mucilages (rouge neutre, rouge de ruthénium, bleu Coton C4B, hématoxyline de Delafield).

Dans le cas de la bogue du Châtaignier, les sphérules se colorent par le rouge de ruthénium. Ce premier résultat indiquerait l'existence d'une substance pectique, non mêlée de cellulose, ni de callose, ainsi que le montre l'absence de colorations avec le rouge Congo et le bleu Coton. D'autres réactions des substances pectiques se révèlent également positives : réaction de Devaux (adsorption de bleu de Prusse), dissolution des sphérules, aussi bien dans le mélange de Schulze, l'oxalate d'ammonium ou dans une solution concentrée de saccharose à l'ébullition.

Une étude chimique approfondie serait sans doute nécessaire pour préciser la nature exacte de cette substance; les observations précédentes nous permettent de la considérer comme un mucilage pectique qui formerait, avec le tanin, un complexe coagulable en présence du bichromate de potassium.

Mais s'il n'a pas subi l'action du fixateur, le complexe tannique est facilement soluble dans l'eau. Dans les préparations fixées par le bichromate de potassium en solution aqueuse une rapide pénétration du réactif est donc nécessaire pour permettre de déceler la présence du tanin dans les cellules qui en contiennent; sinon celui-ci pourrait être dissous par

l'eau et dispersé par diffusion en dehors de son lieu d'origine. C'est ce qui se produit notamment si l'on soumet à la fixation des organes volumineux : les tissus profonds paraissent dépourvus de tanin même s'ils en contenaient à l'état frais, l'eau ayant agi comme solvant avant l'intervention du bichromate.

Pour une raison analogue, si l'on examine des coupes provenant d'un organe traumatisé récolté et fixé peu de temps après l'ablation d'une portion de tissus, on est tenté de conclure à tort à un enrichissement local relatif en tanin : cette abondance apparente du tanin au niveau de la blessure correspond à la rapide pénétration du bichromate à travers les cellules lésées, tandis que le revêtement protecteur du reste de l'organe retarde la progression du réactif. On remarque d'ailleurs inversement que cet enrichissement apparent ne se manifeste plus lorsque la blessure est ancienne, les tissus réparateurs (cellules ligno-subéreuses, liège secondaire) ayant rétabli une zone protectrice au niveau de la région lésée. La diminution du contenu tannifère apparent des cellules sous-jacentes paraît même pouvoir servir de témoin dans la mesure de l'efficacité de la barrière protectrice néoformée.

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 586.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 1622.

(*Laboratoire de Biologie végétale II, S. P. C. N., Paris.*)

BIOPHYSIQUE. — *Étude de la vitesse des échanges d'oxygène des algues* Chlorella pyrenoidosa *au début de la période d'illumination.* Note de M. **Pierre Joliot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'émission d'oxygène qu'on observe pendant le début de l'illumination des plantes chlorophylliennes photosynthétiques a été étudiée dans des conditions de lumière limitantes. La vitesse initiale de cette émission est égale à la vitesse de la photosynthèse en régime stationnaire. Le même phénomène s'observe en anaérobiose.

Différents auteurs ont observé un jet d'oxygène au début de la période d'illumination de plantes très diverses. J'ai pu préciser quantitativement certains aspects de ce phénomène.

1° *Technique.* — La concentration d'oxygène est mesurée par une méthode ampérométrique décrite dans une Note précédente (1). La sensibilité pratique de la méthode est maximum aux basses concentrations d'oxygène, conditions dans lesquelles les fluctuations du courant de diffusion sont minimum. Ces fluctuations ont été considérablement diminuées. On a adjoint au montage initial un dispositif permettant l'enregistrement

direct de la vitesse des échanges d'oxygène. A cet effet on intercale dans le circuit de la cuve électrochimique une résistance de 10 à 50 kΩ aux bornes de laquelle est branché un amplificateur à courant continu. Le courant amplifié est dérivé par un système capacité-résistance dont on peut faire varier la constante de temps CR entre 1/10[e] de seconde et 1 s en modifiant la résistance. La mesure du courant dérivé est effectuée par un galvanomètre de 1/15[e] de seconde de période dont le spot est enregistré photographiquement. La constante de temps de dérivation est abaissée jusqu'à la limite imposée par l'accroissement des fluctuations (1/10[e] de seconde dans les expériences décrites).

2° *Étude sur les suspensions de chlorelles.* — On enregistre simultanément la concentration d'oxygène et sa vitesse de variation au début de la période d'illumination. Une fois les phénomènes transitoires terminés, la vitesse de la photosynthèse est suivie sur le diagramme des concentrations pendant plusieurs minutes au besoin. Nous donnons à titre d'exemple quelques diagrammes où seuls les enregistrements de vitesses sont représentés. La vitesse stationnaire de la photosynthèse a été déterminée avec précision sur l'enregistrement des concentrations.

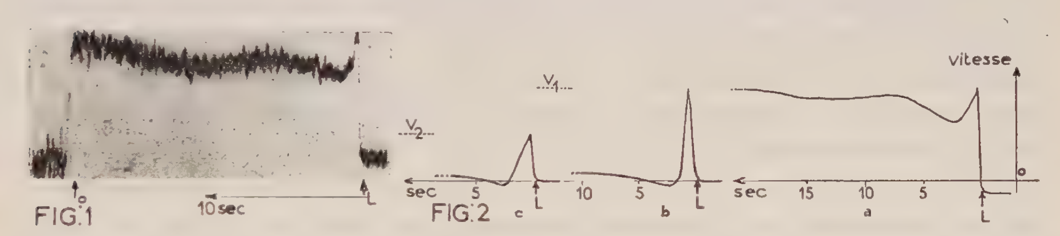



Fig. 1. — Reproduction photographique d'un enregistrement de vitesse.

Milieu : tampon phosphate M/20 pH 6,4, KCl M/10, $CO_2$ 5 %. Concentration des algues : 10 µl/ml Lumière : 546 mµ. Épaisseur de la suspension : 5 mm. Durée de la période obscure précédant l'illumination : 20 s. L, lumière; O, obscurité. Vitesse de la photosynthèse en régime stationnaire (compte tenu de la respiration) : 5,2 µl/µl d'algues par heure. La période d'obscurité précédente étant courte, le minimum qui suit le jet initial est peu marqué. On peut observer que la valeur moyenne des fluctuations croît avec la concentration d'oxygène.

Fig. 2. — Mêmes conditions que dans la figure 1. (*a*), durée de la période d'obscurité 1 min; (*b*), (*c*), durée de la phase anaérobie précédant l'illumination : 2 mn. L'intensité lumineuse en (*c*) est moitié de l'intensité lumineuse en (*a*) et (*b*). Vitesse stationnaire de la photosynthèse $V_1 = 4,8$; $V_2 = 2,7$ µl/µl d'algues par heure.

*a.* La vitesse de dégagement de l'oxygène est maximum au début de l'illumination; elle décroît de manière sensiblement exponentielle dans les quelques secondes qui suivent, puis atteint la vitesse de régime de la photosynthèse en un temps variable dépendant principalement de la durée de la période obscure précédente (*fig.* 1). Pendant la phase d'induction la vitesse présente généralement un autre minimum. Toutes les expériences ont été faites avec des intensités lumineuses limitantes, donc

relativement faibles. Dans ces conditions la vitesse maximum du jet initial d'oxygène est égale à la vitesse de régime atteinte par la photosynthèse pour la même intensité lumineuse quand les phénomènes d'induction sont terminés (*fig.* 1). On retrouve cette égalité pour les différentes longueurs d'onde de la lumière utilisée (436, 496, 546, 680 mμ), pour toutes les durées de la période d'obscurité précédant l'illumination, pour différentes conditions de culture et de stockage des algues. Les expériences faites en anaérobiose provoquée par la respiration des algues montrent un comportement identique (*fig.* 2). Le retour de la photosynthèse à la vitesse maximum est d'autant plus lent que la période d'anaérobiose est plus longue.

*b.* Les conditions d'anaérobiose sont commodes pour isoler le jet initial d'oxygène. On peut ainsi apprécier le volume total d'oxygène dégagé pendant cette phase. Ce volume est sujet à variations suivant les algues; cependant pour un lot donné, il est approximativement constant, quelle que soit l'intensité de la lumière. La rapidité du dégagement croît avec cette intensité et l'intégrale de la courbe des vitesses reste sensiblement la même (*fig.* 2 *b*, *c*).

*c.* Comme il est classique de l'admettre, la durée de la période d'obscurité précédant l'illumination influe sur la durée de l'induction. La vitesse initiale de production d'oxygène reste identique, mais le minimum de vitesse qui suit s'atténue jusqu'à disparaître pour des périodes d'obscurité de quelques secondes.

*d.* Si les algues ont atteint la vitesse stationnaire de la photosynthèse, une augmentation de l'intensité lumineuse provoque un processus identique. L'enregistrement des vitesses présente un maximum initial égal à la vitesse stationnaire pour la nouvelle intensité.

3° *Conclusions.* — L'existence d'un jet d'oxygène au début de l'illumination des plantes chlorophylliennes semble générale. Les résultats négatifs obtenus par certains auteurs peuvent s'expliquer par une sensibilité ou une rapidité de réponse insuffisante de l'appareil utilisé. Avec une constante de temps de dérivation trop grande (0,5 à 1 s) j'ai observé un abaissement du pic des vitesses. En diminuant la constante de temps on arrive à une valeur limite. En aucun cas je n'ai pu obtenir une valeur de la vitesse initiale supérieure à la valeur de la vitesse stationnaire de la photosynthèse.

Le jet d'oxygène correspond certainement à la décomposition photochimique d'un composé oxygéné. Deux faits semblent indiquer que ce composé est identique à celui libérant l'oxygène dans la photosynthèse. En premier lieu, le rendement quantique initial de la réaction est égal au rendement de la photosynthèse en régime stationnaire; en second lieu il est possible d'obtenir une nouvelle émission d'oxygène en augmentant

l'intensité lumineuse, ce qui élimine la possibilité d'un composé photochimique accumulé à l'obscurité. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que l'acte primaire de la photosynthèse, c'est-à-dire la photolyse de l'eau, atteint immédiatement sa vitesse maximum et qu'il apparaît ensuite une inhibition due par exemple au blocage partiel de la chaîne des transporteurs qui évacuent l'hydrogène produit. La présence d'oxygène dans le milieu n'interviendrait que dans le mécanisme de cette inhibition.

(1) P. Joliot, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 677.
(2) L. R. Blinks et R. K. Skow, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, **24**, 1938, p. 413-420.

CHIMIE AGRICOLE. — *Relations entre la vitesse de dilution isotopique du phosphore du sol et l'alimentation phosphatée des plantes.* Note (*) de M. **Robert Blanchet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'alimentation phosphatée des plantes est fonction de l'activité des ions phosphoriques du sol, et de leur vitesse de désorption. Ces deux données peuvent être correctement estimées en considérant d'une part la concentration de la solution du sol, d'autre part la vitesse de dilution isotopique des réserves phosphoriques.

La méthode de dilution isotopique permet de mesurer la quantité d'ions phosphoriques qui participent aux équilibres sol-solution (1). Nous examinons ici les relations entre la vitesse de cette dilution isotopique et l'alimentation phosphatée des plantes.

*Techniques.* — Le sol finement broyé est mis en suspension dans l'eau et agité à température constante jusqu'à obtention de l'équilibre. En conservant une agitation intense, on ajoute ensuite une très petite quantité, exactement connue, d'ions phosphoriques radioactifs sans entraîneur, et l'on mesure en fonction du temps la diminution de la radioactivité restant en solution. On dose également l'ensemble des ions phosphoriques de la solution, par voie chimique. A un instant donné, la quantité de $PO_4'''$ isotopiquement diluée est donnée par la relation suivante, dans laquelle les trois autres termes sont connus :

$$\frac{\text{P isotopiquement dilué}}{\text{P en solution}} = \frac{\text{Radioactivité introduite}}{\text{Radioactivité en solution}}.$$

*Résultats.* — Si l'on représente en fonction du temps les quantités de $PO_4'''$ isotopiquement diluées, on obtient une courbe dont la tangente en chaque point indique la vitesse de dilution en ce point. A chaque point de la courbe correspond une quantité donnée de phosphore isotopiquement dilué. On peut alors dresser un second graphique sur lequel les vitesses de dilution isotopique, exprimées en partie par million (p. p. m.) de P

par minute, sont portées en fonction des quantités de P diluées. Le graphique 1, établi ainsi, se rapporte à des prélèvements successifs d'un sol de limon en place progressivement enrichi depuis 1929 par des apports annuels de scories de déphosphoration, et laissé sans culture. Les vitesses initiales de dilution sont d'autant plus grandes que le sol a été plus enrichi; puis la vitesse diminue au fur et à mesure que l'échange s'effectue avec des ions plus fortement retenus par le sol.

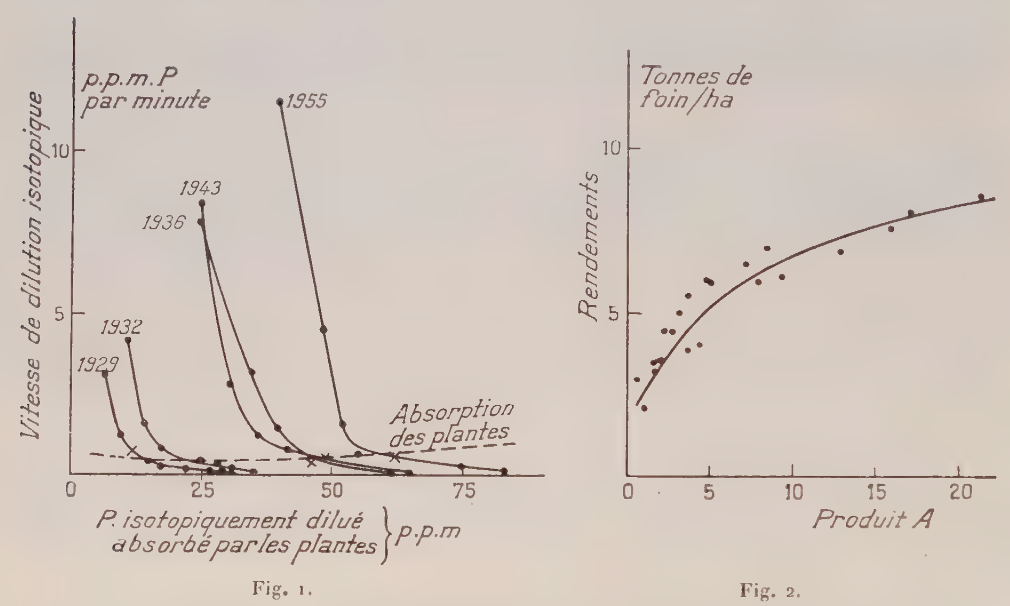



Fig. 1. Fig. 2.

Relations entre la vitesse de dilution isotopique du phosphore du sol et la nutrition phosphatée des plantes.

Des cultures conduites selon la technique de Neubauer (100 plants de blé végétant pendant 18 jours sur 100 g de sol additionnés de 50 g de sable) ont été effectuées sur ces divers sols. Les quantités de P absorbées par les plantes sont portées en abscisses sur le même graphique 1; elles varient largement selon les sols (11 à 65 p. p. m. de sol). Ce phosphore absorbé correspond dans tous les cas à la quantité isotopiquement diluée avec une vitesse supérieure à environ 0,5 p. p. m. de P par minute. Nous avons constaté d'autre part que le temps nécessaire à la dilution de ces ions absorbés est voisin de 15 mn. Le phosphore de ces sols le plus facilement utilisable par les plantes, dans ces conditions d'épuisement assez intense, est ainsi celui qui se dilue isotopiquement avec une vitesse suffisamment élevée, et en un temps court (de l'ordre de 15 mn).

Cette technique a été d'autre part appliquée à des terres dont la réaction aux engrais phosphatés est connue, notamment à une série de sols granitiques dans lesquels l'alimentation en P est le principal facteur limitant

les rendements ([2]). On doit donc obtenir une corrélation aussi étroite que possible entre la valeur culturale de ces sols et la détermination de la quantité de phosphore facilement utilisable qu'ils renferment. Il existe effectivement une assez bonne relation entre ces rendements et la quantité de phosphore isotopiquement diluable en 15 mn. Toutefois, la corrélation est beaucoup plus étroite lorsqu'on tient compte également de la concentration en P de la solution du sol, qui indique approximativement l'activité de ce phosphore.

Le graphique 2, qui montre cette corrélation, est obtenu en représentant les rendements, exprimés en tonnes de foin par coupe et par hectare, en fonction du produit A :

$$A = \left(\begin{array}{c}\text{p. p. m. P isotopiquement}\\ \text{diluées en 15 mn}\end{array}\right) \times \left(\begin{array}{c}\text{mg P par litre de solution}\\ \text{rapport sol/eau} = 1/4\end{array}\right).$$

L'étude de la cinétique de la dilution isotopique permet de déterminer quelle quantité d'ions $PO_4'''$ rapidement diffusibles renferme le sol; la concentration de la solution tient compte d'autre part de leur activité. Connaissant ces deux données essentielles, on peut estimer correctement l'aptitude des sols à assurer l'alimentation phosphatée des cultures.

(*) Séance du 6 mai 1957.

([1]) G. Barbier, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1246; **238**, 1954, p. 1532; **238**, 1954, p. 1733; *Ann. Agron.*, 6, 1954, p. 923; *C. R. VIe Congrès Int. Sc. Sol Paris*, vol. B, 1956, p. 387.

([2]) R. Blanchet, *C. R. Acad. Agric.*, **41**, 1955, p. 745.

(*Station centrale d'Agronomie, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE. — *Rôle de la surrénale dans les mécanismes de concentration de l'urine.* Note (*) de MM. **Maxime Guinnebault** et **François Morel**, présentée par M. Robert Courrier.

Le rôle de la surrénale dans la constitution d'un gradient de concentration des électrolytes tissulaires dans le rein des Mammifères a été étudié. Il est montré que la surrénalectomie chez le Rat provoque une diminution de ce gradient chez les animaux soumis à une surcharge de sel, tandis qu'il n'est pas aboli, contrairement à celui des témoins, chez les animaux surrénalectomisés ayant reçu une surcharge d'eau.

Les travaux récents de différents auteurs ont montré que, lorsque le rein produit une urine hypertonique sous l'effet de l'ADH ([1]), il est possible de mettre en évidence un gradient de pression osmotique croissante s'étendant de la jonction corticomédullaire jusqu'à l'extrémité de la papille où cette pression est maximale. Le gradient observé intéresse non seulement la pression osmotique de l'urine des anses de Henlé et des canaux collec-

teurs [2], mais également celle du liquide interstitiel, du plasma sanguin [3], ainsi que celle des cellules présentes dans ces régions [4]. Il a été démontré [4] que, dans ce type d'expérience, la concentration des électrolytes, et notamment celle du sodium, varie proportionnellement à la pression osmotique C'est l'existence d'un tel gradient de pression osmotique qui permettrait au rein de sécréter une urine hypertonique [1], [5]. Le gradient est absent lorsque le rein, n'étant plus soumis à l'action de l'ADH, excrète une urine hypotonique [4].

Dans le présent travail, nous nous proposons de montrer que les hormones surrénaliennes jouent un rôle dans les mécanismes qui permettent l'établissement de ce gradient osmotique; on sait, en effet, que le pouvoir de concentration du rein [6], comme son pouvoir de dilution [7] sont réduits en l'absence des surrénales.

Les expériences ont été réalisées chez des rats Wistar (femelles de 200 à 250 g), soit normaux, soit surrénalectomisés depuis 5 à 8 jours.

La moitié des animaux a reçu une surcharge d'eau (5 % du poids par voie intragastrique), l'autre moitié une surcharge de sel (ClNa à 10 % 3 ml par 100 g injectés par voie i. p.).

Les rats ont ensuite été placés dans des cages individuelles et leurs urines recueillies en fonction du temps. Lorsque les conditions de diurèse désirées étaient établies, les rats ont été saignés, les reins excisés aussitôt et plongés dans l'azote liquide. A la chambre froide, avant toute décongélation, nous avons prélevé sur ces reins des fragments pesant 5 à 20 mg à quatre profondeurs différentes : cortex, région externe de la zone médullaire, région profonde de la zone médullaire, papille.

Après minéralisation par le mélange sulfonitrique et dilution convenable, la teneur en électrolytes ($Na^+$ et $K^+$) contenus dans ces fragments a été déterminée par spectrophotométrie de flamme. La concentration du sodium et du potassium dans le plasma et les urines a été également mesurée.

Nous avons exprimé la concentration de ces ions en microéquivalents par gramme de tissu frais. Cependant, pour faciliter les comparaisons entre les divers groupes expérimentaux, nous avons rapporté ces concentrations aux concentrations plasmatiques homologues.

Les résultats, qui concernent 36 rats, sont présentés dans le tableau et la figure ci-après.

Ces résultats montrent que :

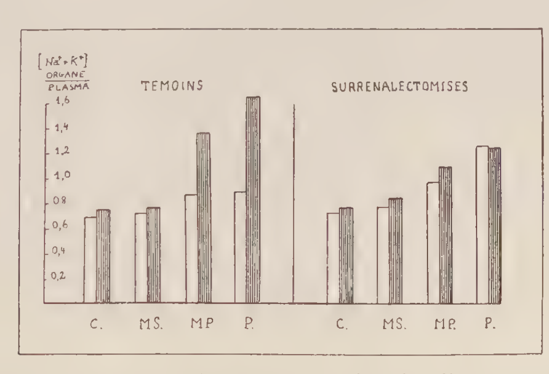
1° Chez les rats témoins ayant reçu une surcharge de sel, la concentration du sodium augmente d'autant plus qu'on se rapproche davantage de la papille; dans la papille, cette concentration dépasse nettement celle du plasma. Par contre, la concentration du potassium reste relativement constante;

2° Chez les rats témoins ayant reçu une surcharge d'eau le gradient de concentration du sodium apparaît très diminué, tandis que la concentration du potassium décroît des régions superficielles aux régions profondes.

| | Plasma. | Cortex/Plasma. | Medulla sup./Plasma. | Medulla prof./Plasma. | Papille/Plasma. | Urine/Plasma. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Surcharge d'eau.* | | | |
| | | | Témoins. | | | |
| Na.... | 141,5 | (12) 0,280 (0,031) | (11) 0,331 (0,010) | (12) 0,546 (0,02) | (12) 0,643 (0,045) | 0,033 |
| K .... | 5,72 | (12) 11,1 (0,65) | (10) 10,55 (0,35) | (11) 9,0 (0,4) | (12) 6,95 (0,2) | 1,27 |
| | | | Surrénalectomisés. | | | |
| Na.... | 132,5 | (14) 0,324 (0,023) | (14) 0,382 (0,029) | (14) 0,583 (0,043) | (14) 0,925 (0,07) | 1,18 |
| K .... | 6,25 | (13) 9,9 (0,48) | (14) 9,7 (0,1) | (14) 8,4 (0,33) | (14) 6,6 (0,46) | 2,49 |
| | | | *Surcharge de sel.* | | | |
| | | | Témoins. | | | |
| Na.... | 159 | (12) 0,344 (0,014) | (12) 0,365 (0,014) | (10) 0,97 (0,098) | (11) 1,3 (0,088) | 1,94 |
| K .... | 6,74 | (12) 10,5 (0,8) | (12) 10,45 (0,4) | (10) 10,85 (0,4) | (11) 9,65 (0,3) | 17,4 |
| | | | Surrénalectomisés. | | | |
| Na.... | 153 | (25) 0,394 (0,012) | (26) 0,485 (0,020) | (26) 0,75 (0,033) | (25) 0,91 (0,05) | 1,94 |
| K .... | 6,82 | (26) 9,4 (0,2) | (25) 9,05 (0,3) | (26) 9,1 (0,18) | (25) 8,45 (0,29) | 6,98 |

Concentrations, rapportées aux plasmas, des urines et des diverses zones du rein.
Les chiffres entre parenthèses indiquent, dans chaque case :
À gauche, le nombre de mesures; à droite, l'erreur standard.

Comme le montre le tableau, il existe une différence très significative dans la medulla profonde pour le sodium ($t = 4,21$, $P < 0,001$) et pour le potassium ($t = 3,1$, $0,001 < P < 0,01$) ainsi que dans la papille (Na :




Variation de la concentration des électrolytes dans les diverses zones du rein.

Les colonnes représentent la valeur du rapport $\frac{(Na + K) \text{ organe}}{(Na + K) \text{ plasma}} \left(\frac{\mu \text{ équiv/mg}}{\mu \text{ équiv/ml}}\right)$ chez les animaux témoins, à gauche; chez les animaux surrénalectomisés, à droite.

En blanc : animaux ayant reçu une surcharge d'eau. — En grisé : animaux ayant reçu une surcharge de sel. — C, cortex; M. S., medulla superficielle; M. P., medulla profonde; P, papille.

$t = 6{,}55$, $p < 0{,}001$ ; K : $t = 7{,}6$, $p < 0{,}001$) entre les animaux normaux ayant reçu une surcharge de sel et ceux ayant reçu une surcharge d'eau.

3° La surrénalectomie entraîne, chez les animaux ayant reçu une surcharge de sel, une atténuation du gradient de concentration du sodium : par rapport aux témoins, la concentration du sodium tissulaire rapportée à celle du plasma apparaît significativement augmentée dans les zones superficielles : cortex, $t = 2{,}32$, $0{,}02 < P < 0{,}05$; medulla superficielle, $t = 3{,}7$, $P < 0{,}001$ et significativement abaissée dans les zones profondes : medulla profonde, $t = 2{,}24$, $0{,}02 < P < 0{,}05$; papille, $t = 3{,}88$, $P < 0{,}001$.

4° Au contraire, les animaux surrénalectomisés ayant reçu une surcharge d'eau présentent un gradient de concentration du sodium plus marqué que les rats témoins, au moins au niveau de la papille ($t = 3{,}14$, $P < 0{,}01$).

5° La concentration du potassium, bien que toujours inférieure à celle des témoins, évolue parallèlement à celle-ci dans les fragments de rein des animaux surrénalectomisés.

La présence d'urine de concentration ionique variable avec les conditions physiologiques, particulièrement dans les fragments de papille, ne saurait introduire d'erreur importante dans les résultats rapportés ci-dessus : on observe en effet que les rats témoins hydratés ont une concentration de sodium deux à trois fois plus élevée dans la papille que dans le cortex, malgré la présence d'une urine très diluée; en outre, il existe une différence hautement significative entre les concentrations du sodium dans la papille des animaux témoins et surrénalectomisés ayant reçu une surcharge de sel ($t = 3{,}88$, $P < 0{,}001$) bien que la concentration du sodium urinaire soit égale dans les deux groupes.

Ces résultats confirment l'existence d'un gradient de concentration électrolytique corticopapillaire lorsque le rein est soumis à l'action de l'hormone antidiurétique (urine hypertonique) et sa disparition presque complète en l'absence de cette hormone (diurèse aqueuse).

De plus, nos résultats indiquent qu'après surrénalectomie, les mêmes états physiologiques n'entraînent plus de variations du gradient électrolytique. La valeur de ce gradient se situe entre celles observées chez les animaux normaux soumis à une surcharge de sel ou d'eau (*fig.* 1). Il semble donc que le rôle des corticoïdes sur le pouvoir de concentration et de dilution de l'urine par le rein pourrait s'expliquer par leur action sur l'établissement d'un gradient de pression osmotique, entre le cortex et la papille.

Le mécanisme de cette action reste cependant à préciser.

(*) Séance du 20 mai 1957.

(1) Hormone antidiurétique neurohypophysaire.

(2) H. WIRZ, B. HARGITAY et W. KUHN, *Helv. Physiol. Acta*, 9, 1951, p. 196.

(3) H. Wirz, *Helv. Physiol. Acta*, 11, 1953, p. 20.
(4) K. J. Ullrich, F. O. Drenckhahn et K. J. Jahrausch, *Pfluger. Arch.*, 261, 1955, p. 62.
(5) B. Hargitay et W. Kuhn, *Z. für Elektrochem.*, 55, 6, 1951, p. 539.
(6) J. C. Reommelt, O. W. Sartorius et R. F. Pitts, *Amer. J. Physiol.*, 159, 1949, p. 124.
(7) J. Reforzo-Membrives, M. H. Power et E. J. Kepler, *J. Clin. Endocrinol.*, 5, 1945, p. 76.

BIOLOGIE. — *Sur les mouvements des explants de foie embryonnaire cultivé* in vitro. Note de M. **Étienne Wolff** et Mme **Léa Marin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'un de nous a montré, dans des travaux antérieurs, que des explants de foie d'embryon de poulet, associés à d'autres organes, se moulent sur leur surface et s'adaptent à leur relief. Il les entourent souvent d'une écorce continue, pénètrent dans leurs anfractuosités, se glissent dans leurs interstices et entre leurs tissus (1). Des morceaux de foie embryonnaire de 7 à 9 jours, associés entre eux, se fusionnent en une masse unique, homogène, qui tend vers la forme d'une lentille, quelle que soit l'irrégularité initiale de ses contours.

Ces associations et regroupements supposent des mouvements intenses, dont nous cherchons à étudier la nature et la causalité. Ces propriétés ne sont du reste pas spéciales au tissu hépatique. D'autres organes ou tissus les manifestent à des degrés divers. Mais comme elles sont particulièrement nettes dans les explants de foie, c'est sur cet organe que nous avons tenté de les analyser.

1. *Régularisation des contours des explants.* — C'est le premier phénomène qu'on observe sur les explants cultivés sur le milieu de base d'Ét. Wolff et K. Haffen (2). Il est absolument général. Les explants, si irréguliers et déchiquetés soient-ils, évoluent vers une forme arrondie. Cette évolution est indépendante de la présence ou de l'absence de la capsule conjonctive du foie, elle se produit aussi quand l'explant est en contact avec des objets inertes auxquels il adhère. Ce changement de forme n'est pas une simple rétraction de la masse hépatique. Des particules de carmin ont servi à marquer différents territoires. Leurs déplacements montrent que des courants se produisent dans la masse de l'explant, et que ceux-ci continuent longtemps après que les contours se sont régularisés.

2. *Fusion de plusieurs explants.* — Plusieurs explants mis en contact collaborent à la formation d'une masse homogène qui évolue, tel un explant unique, vers la forme lenticulaire. Deux explants séparés arrivent à se rencontrer en vertu de leurs mouvements propres. Ils se fusionnent alors intimement, même s'ils ont déjà formé leur membrane protectrice.

Au cours de la fusion, la masse des deux explants conflue vers le centre de gravité de l'ensemble. Lorsque deux fragments sont unis par un troisième long et étroit, c'est vers le milieu de ce pont qu'ils se déplacent et se rassemblent.

3. « *Ingestion* » *d'objets inertes.* — Au contact d'un objet inerte, tel qu'un éclat ou une baguette de verre, l'explant de foie commence d'abord par s'arrondir. Puis une partie de l'explant s'étire et se déplace à la surface de l'objet qu'elle tend à englober. S'agit-il d'une longue et mince baguette de verre ? Un étroit manchon de tissu hépatique progresse à sa surface et arrive parfois à l'englober complètement. Ce n'est du reste pas un simple enrobage. A l'aide de repères fixes placés sur le milieu, on a pu voir le morceau de verre se déplacer tout entier, comme aspiré par l'explant. La cinématographie confirme de telles observations. L'objet est tout d'abord saisi par les prolongements du tissu hépatique qui se glissent à sa surface. Puis il est comme happé par la masse de l'explant, à l'intérieur duquel il pénètre tout entier.

L'aspiration est tout aussi remarquable, quand on met à la disposition de l'explant des proies molles et flexibles, tel un filament d'albumine coagulée. Celui-ci s'enroule à l'intérieur de l'explant au fur et à mesure qu'il est ingéré. Ainsi des masses considérables d'albumine peuvent s'accumuler à l'intérieur du tissu hépatique.

Des objets friables — tels des grains de carmin — ne sont pas ingérés d'une seule venue. Décomposés en une poussière de granules plus ou moins fins, ils sont happés les uns après les autres, attestant l'intensité de l'aspiration qu'exercent les explants.

Ce phénomène d'ingestion (au sens étymologique du terme) évoque, à l'échelle d'une masse multicellulaire, le phénomène de la phagocytose. Sans doute s'agit-il d'une simple analogie, que les déplacements des explants rendent cependant plus frappante encore.

4. *Déplacement des explants sur leur substratum.* — Les explants sont capables non seulement de se déformer, mais encore de se déplacer sur leur support. Toute la masse se meut alors dans une direction définie. En dehors de thigmotactismes, nous ne pouvons encore préciser sous quelles influences les explants se déplacent.

Mais on constate que, dans un milieu et sur un support en apparence homogène, un déplacement une fois amorcé se poursuit dans la même direction. Dans plusieurs cas, les explants ont émis un prolongement très long et très fin, évoquant un pseudopode, et ils se sont déplacés tout entiers dans la direction de ce prolongement.

*Conclusion.* — Les observations qui viennent d'être relatées montrent que les explants de foie embryonnaire de poulet, cultivés *in vitro*, sont doués d'une grande activité propre. Ils régularisent leurs contours, grâce

à des courants internes et à des déplacements relatifs de leurs parties; mais ils sont capables d'effectuer aussi des mouvements d'ensemble, de se déplacer dans une direction constante, d'entourer et de capter les corps inertes qu'ils rencontrent. Leurs déplacements évoquent, à l'échelle pluricellulaire, le mouvement amiboïde et la phagocytose.

(1) Ét. Wolff, *Bull. Soc. Zool. de France*, 79, 1954, p. 357-369; Ét. Wolff et D. Bresch, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1014; D. Bresch, *Bull. Biol. France et Belgique*, 89, 1955, p. 179-188.
(2) *J. exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.

*(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)*

BIOLOGIE. — *Développement de deux Opilions* Phalangiidæ, Odiellus gallicus *E. Simon, et* Homalenotus quadridentatus *Cuvier*. Note (*) de M. **Christian Juberthie**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude du développement des Opilions a été entreprise par J. Gueutal (1943) (1) pour *Phalangium opilio* L. (*Phalangiidæ*), par W. Pabst (1953) (2) pour *Trogulus nepæformis* Scop., *T. tricarinatus* L., *Anelasmocephalus cambridgei* West. (*Trogulidæ*), et par V. Immel (1954) (3), (1955) (4), pour *Nemastoma quadripunctatum* Perty (*Nemastomatidæ*), et *Platybunus bucephalus* C. L. K. (*Phalangiidæ*). Nous donnons les premiers résultats obtenus chez deux espèces appartenant à la famille des *Phalangiidæ* mais assez différentes de celles déjà étudiées.

Les élevages sont conduits de la façon suivante : les œufs sont placés dans des boîtes de Pétri sur du papier Joseph maintenu humide. Les jeunes sont élevés sur du papier Joseph ou sur de la terre humide, dans des boîtes de Pétri au début du développement, dans des cuves à rainures ensuite; la température est maintenue à 20° à deux degrés près; la nourriture est constituée de mouches coupées en morceaux.

*Développement d'*Odiellus gallicus (Oligolophinæ). — Les femelles dans le Sud-Ouest de la France, déposent, pendant le mois d'octobre, dans la terre meuble, à 1 ou 2 cm de profondeur, un ou deux groupes de 30 à 100 œufs blanc jaunâtre, sphériques, de 0,9 mm de diamètre, non agglutinés entre eux, et qui éclosent au printemps. Les jeunes, visibles à travers la membrane de l'œuf, percent, à l'aide d'une dent d'éclosion frontale, le chorion et la membrane vitelline, qui se fendent suivant un arc de cercle plus ou moins régulier, et en sortent sans laisser d'exuvie. Cette première stase, ornée de poils courts et incolores, possède un mamelon oculaire non proéminent et des pattes courtes non fonctionnelles; elle se traîne sur quelques centimètres grâce à des contractions du corps et mue entre

une demi-heure et une heure après l'éclosion, sans avoir pris de nourriture. Elle donne la deuxième stase, ressemblant presque à un adulte miniature grâce à ses poils longs et noirs, à son mamelon oculaire proéminent et à ses longues pattes fonctionnelles dont le tarse est subdivisé en un certain nombre d'articles (8 ou 9 pour le tarse 1). Quatre mues sont ensuite nécessaires pour atteindre la stase subadulte, fin août-début septembre, tant dans le laboratoire que dans la nature. La sixième et dernière mue donne les adultes ♂ et ♀, caractérisés par la présence d'un pénis ou d'un ovipositeur, d'un opercule génital, de 27 à 30 articles au tarse 1, et de caractères sexuels secondaires portés par le sexe ♂ (corps plus étroit et effilé postérieurement, dessins dorsaux, apophyse externe du doigt mobile des chélicères). L'accouplement se fait face à face, les faces ventrales étant dans le prolongement l'une de l'autre. Les femelles donnent une première ponte au début d'octobre et en donnent souvent une seconde à la fin de ce mois. Fin novembre les adultes sont tous morts.

*Développement d'*Homalenotus quadridentatus (Sclerosomatinæ). — Les femelles déposent à diverses périodes de l'année, dans la terre meuble, à 1 ou 2 cm de profondeur, deux groupes ou plus de 6 à 15 œufs blancs, sphériques, de 0,8 mm de diamètre, non agglutinés. Un mois après la ponte le jeune perce le chorion à l'aide de sa dent d'éclosion frontale et sort par la fente qui se produit, sans laisser d'exuvie. Cette première stase, comme celle d'*Odiellus*, ne possède ni mamelon oculaire proéminent, ni pattes fonctionnelles; elle se traîne sur quelques centimètres et effectue la première mue moins d'une heure après l'éclosion. La deuxième stase est pourvue de longues pattes fonctionnelles à tarses pluriarticulés et d'un mamelon oculaire saillant, mais son aspect est assez différent de celui de l'adulte, en raison de son corps globuleux, blanc, sans tubercules. La troisième stase se caractérise par un aplatissement dorso-ventral du corps concomitant au passage des trois derniers tergites de la face postérieure à la face ventrale ainsi que par l'apparition d'épines sur le mamelon oculaire, d'épines tuberculées sur les pattes, de tubercules en différents endroits du corps (quatre à l'extrémité postérieure, deux rangées de quatre sur la face dorsale) et de taches grises au bord des tubercules et du céphalothorax. L'aplatissement du corps, la longueur des tubercules et des épines tuberculées, la coloration, s'accentuent au cours des mues suivantes pour aboutir, avec le subadulte, à une stase hérissée de tubercules, d'épines tuberculées et ornée de dessins beiges et bruns. La dernière mue donne l'adulte, différant du subadulte par l'épaississement des téguments qui estompe les tubercules, par la réduction de taille et le changement de forme des épines tuberculées et par la coloration générale gris brun, passant au noir autour des tubercules dorsaux; les adultes se caractérisent par la présence d'un pénis ou d'un ovipositeur et de caractères sexuels secondaires

dont le plus apparent est la taille plus grande des femelles (5 mm au lieu de 3,8 mm). Les adultes vivent plusieurs mois. Ceux qui apparaissent en septembre-octobre passent l'hiver, et les femelles pondent en avril-mai.

Conclusions. — 1. *Odiellus gallicus* effectue un seul cycle vital par an, identique à lui-même d'une année à l'autre : ponte en octobre, éclosion au printemps, adultes en septembre après six mues, ponte en octobre, décès en octobre-novembre.

2. *Homalenotus quadridentatus* a un cycle annuel dont les phases sont imprécises dans le temps en raison de la présence de pontes et d'éclosions du mois d'avril au mois d'octobre, ce qui est lié à la présence d'adultes en toutes saisons.

3. Il y a trois phases dans le développement post-embryonnaire de *O. gallicus* : une première phase, de l'éclosion à la première mue, très brève, comportant donc une seule stase, incapable de se nourrir et de marcher; une deuxième phase, de la première à la dernière mue, comportant cinq stases, caractérisée par l'acquisition progressive de la taille, de la chétotaxie et du nombre d'articles aux tarses, de l'adulte; une troisième et dernière phase, comportant la seule stase adulte, caractérisée par la présence d'un appareil copulateur fonctionnel et de caractères sexuels secondaires.

4. *H. quadridentatus* présente ces trois mêmes phases. Mais les caractéristiques de son développement sont : d'une part, l'intensité des modifications de forme, de chétotaxie qui aboutissent à la formation d'une stase subadulte totalement différente de la deuxième stase; d'autre part, le fort épaississement des téguments et la régression accompagnée de modification de la chétotaxie au cours de la dernière mue qui aboutissent à la formation d'un adulte assez différent d'aspect du subadulte.

Il en résulte que les caractères suivants : céphalothorax de l'adulte soudé aux cinq premiers tergites en un large scutum, téguments durs et épais qui différencient, entre autres caractères, la sous-famille des *Scleromatinæ* de celle des *Oligolophinæ*, apparaissent et s'accentuent respectivement au cours des deuxième et troisième phases du développement post-embryonnaire; la position ventrale des trois derniers tergites et le très fort aplatissement du corps apparaissent à la troisième mue et s'accentuent au cours de la deuxième phase.

5. Les trois phases précédemment décrites se retrouvent chez les espèces étudiées antérieurement et nous semblent homologues de celles que nous avons décrites chez les Araignées ([5]). Notons, que chez ces Opilions, la première phase ne renferme qu'une stase.

(*) Séance du 20 mai 1957.

([1]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 68, 1943, p. 98-100.

(2) *Zool. Jahrb. Abt. f. Syst.*, 82, 1953, nos 1-2, p. 1-46.
(3) *Ibid.*, 83, 1954, nos 1-2, p. 129-184.
(4) *Ibid.*, 83, 1955, no 6, p. 475-484.
(5) *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 90, 1955, nos 1-2, p. 83-102.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

IMMUNOLOGIE. — *Valeur antigénique de* « Treponema pallidum » *soumis aux ultrasons dans le sérodiagnostic de la syphilis*. Note de MM. **Aron Vaisman**, **Robert Prudhom** et Mlle **Annette Hamelin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les suspensions de *Treponema pallidum* ne pouvant servir d'antigène dans les réactions d'hémolyse en raison de leur fort pouvoir anticomplémentaire, le fait de désintégrer ce micro-organisme par l'action des ultrasons permet son utilisation, le rendant même plus sensible et plus spécifique que les antigènes spirochétiens (souche Reiter) actuellement en usage.

De nombreux auteurs ont repris, ces dernières années, les travaux de Gaehtgens qui, en 1929, introduisit une réaction de fixation de complément avec, comme antigène, la culture du tréponème de souche Reiter, dont l'origine reste inconnue et qui est dépourvue de toute pathogénicité vis-à-vis des animaux réceptifs à la syphilis. Avec P. Gastinel (1), nous avons montré le grand intérêt de cet antigène pour le sérodiagnostic de la syphilis, du fait de sa grande sensibilité, supérieure à celle des antigènes lipidiques, y compris ceux à base de cardiolipine. Cependant, sa spécificité, meilleure comparativement aux précédents, n'atteint pas celle du test d'immobilisation du tréponème (test de Nelson). Toutefois, la manipulation de cet antigène est délicate, sa zone de réactivité étant très étroite et voisine de la limite de son pouvoir anticomplémentaire. C'est cette raison qui incita à la recherche de procédés permettant de réduire ce pouvoir anticomplémentaire. Parmi ceux-ci, l'emploi des ultrasons s'est révélé comme le plus satisfaisant.

Il est certain que, du point de vue immunologique, il serait de beaucoup préférable de substituer à la souche Reiter, le *Treponema pallidum*. Mais ce dernier, en suspension dans l'eau physiologique phénolée, est encore plus anticomplémentaire que le précédent et même pratiquement inutilisable. Tout récemment, J. Portnoy et H. J. Magnuson (2), en employant un antigène préparé par action du desoxycholate de sodium sur *Treponema pallidum* ont obtenu des résultats préliminaires satisfaisants. A l'égal de ce que nous avions appliqué aux émulsions de spirochètes Reiter, nous avons soumis les tréponèmes virulents (souche Nichols) à l'action des ultrasons et nous rapportons, dans cette Note, nos résultats.

*Technique.* — La source de tréponèmes est fournie par des orchites jeunes

de lapins infectés avec la souche Nichols. Les spirochètes sont mis en suspension dans l'eau physiologique phénolée à 0,3 % après plusieurs lavages afin d'éliminer le plus possible le suc testiculaire.

La désintégration ([3]) est effectuée en soumettant la suspension de *Treponema pallidum* pendant 30 mn, à une fréquence de 960 kHz avec une puissance acoustique totale de 100 W, dans une cloche cylindrique en verre dont le fond est formé d'une membrane de nitrocellulose (épaisseur : 0,03 mm) perméable aux ultrasons. Pour éviter les actions oxydantes au cours de l'opération, l'irradiation est faite en atmosphère d'hydrogène.

L'antigène, ainsi préparé, se présente sous l'aspect d'une suspension légèrement opalescente et très homogène, constituée de fines granulations provenant des corps tréponémiques qui ont été entièrement désintégrés. Il est titré selon la technique de Boerner et Luckens, en vue d'une réaction de fixation de complément à froid, du type B. W. Kolmer.

*Résultats.* — Pour ces essais, nous avons introduit intentionnellement un certain nombre de sérums de malades qui présentaient des dissociations entre le T. P. I. et la sérologie classique.

293 sérums humains ont été soumis comparativement à la sérologie classique lipidique (B. W. Kolmer et Demanche cardiolipine, Kline et Kahn) au test d'immobilisation des tréponèmes et aux réactions de fixation de complément avec les antigènes tréponémiques Reiter et Nichols ultrasonnés.

Nous avons constaté :

1° une *concordance de positivité* dans les quatre méthodes pour 114 sérums et *concordance de négativité* pour 80 sérums, soit 66,15 %;

2° des *discordances* pour 99 sérums, soit 33,85 % de la totalité des sérums examinés.

En prenant comme critère de sensibilité et de spécificité le test de Nelson, ces discordances se répartissent comme suit :

*a.* Sur les 82 sérums qui ont donné un T. P. I. positif, le Nichols ultrasonné a été concordant dans 67 cas, le Reiter ultrasonné dans 53 cas et la sérologie classique dans 12 cas seulement.

Il en résulte que la *sensibilité de l'antigène Nichols ultrasonné* se rapproche plus de celle du T. P. I. que l'antigène Reiter ultrasonné et encore davantage que la sérologie classique;

*b.* Sur les 17 sérums à T. P. I. négatif, mais à sérologie classique positive, le Nichols ultrasonné s'est montré positif dans 5 cas seulement, alors que le Reiter ultrasonné le fut 9 fois.

La *spécificité de l'antigène Nichols ultrasonné* est donc nettement supérieure à celle du Reiter et permet d'éliminer davantage les réactions faussement positives de la sérologie classique.

On peut résumer l'ensemble de nos constatations dans le tableau suivant :

| Méthodes utilisées. | Sensibilité. Nombre de sérums *positifs*. | Sensibilité. Pourcentage. | Spécificité. Nombre de sérums *négatifs*. | Spécificité. Pourcentage. |
|---|---|---|---|---|
| T. P. I. | 196 | 100 | 97 | 100 |
| Nichols | 181 | 92 | 92 | 95 |
| Reiter | 167 | 85 | 88 | 90 |
| B. W. | 126 | 64 | 80 | 82 |

*Conclusion.* — L'antigène obtenu par la désintégration de *Treponema pallidum* au moyen des ultrasons, employé en réaction de fixation de complément, présente un grand intérêt pour le sérodiagnostic de la syphilis, du fait de sa plus grande *sensibilité* et *spécificité* sur les antigènes lipidiques et même spirochétiens de souche Reiter, sans toutefois atteindre la valeur du test d'immobilisation du tréponème.

(1) P. Gastinel, A. Vaisman et A. Hamelin, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 249.
(2) *J. Immunol.*, 75, 1955, p. 348.
(3) R. Prudhom et P. Grabar, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1821.

*(Institut Alfred Fournier et Institut Pasteur, Paris.)*

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.